

Évolution microstructurale et propriétés mécaniques d'un alliage Co-Ni-Cr

THÈSE N° 7296 (2016)

PRÉSENTÉE LE 9 DÉCEMBRE 2016
À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BASE
LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE LA MATIÈRE COMPLEXE
PROGRAMME DOCTORAL EN PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Raffaele COSIMATI

acceptée sur proposition du jury:

Prof. R. Houdré, président du jury
Dr D. Mari, Prof. L. Forró, directeurs de thèse
Dr D. Favez, rapporteur
Prof. J. Bonneville, rapporteur
Prof. C. Hébert, rapporteuse



ÉCOLE POLYTECHNIQUE
FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Suisse
2016

Some (people) just want everything
But everything means nothing
If I ain't got you...
Francesca, Alessandro & Pupo

GC
XXX

Remerciements/Ringraziamenti

Bien que cela n'a pas été facile de résumer quatre années de travail sur une centaine de pages en français, c'est la rédaction des remerciements qui pousse le bouchon plus loin. Pour cette raison, je vais essayer d'être bref et direct, en présentant d'avance mes excuses à ceux qui se sentiraient exclus.

D'abord je souhaite remercier mon directeur de thèse, Dr. Daniele Mari, pour tous ses enseignements. Ses compétences, jointes à sa disponibilité et à son ouverture d'esprit, ont été un outil essentiel pour le bon déroulement de mon travail.

Je souhaite également remercier Prof. Laszlo Forró pour sa disponibilité et son support en tant que codirecteur de cette thèse.

Ensuite, je dois aussi exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué à la bonne réussite de mon doctorat : Gerald Beney, Antonio Gentile, Nicolas Turin, Robert Schaller, Gilles Grandjean, Danièle Laub, Nima, Denis, Valérie, et la liste est encore longue...

Une partie des résultats qui donnent une valeur ajoutée à cette thèse n'aurait pas été possible sans la collaboration inestimable des Dr. Thomas LaGrange, Dr. Stephan Gerstl et Dr. Robin Schäublin.

J'aimerais encore remercier tous les membres du LPMC, dont certains étaient plus des amis que des collègues.

Un grand merci à Iva, Ann-Kathrin, Samy, Evelyn, Lidia et Patrick. Les mots fléchés de midi n'ont pas de sens sans vous.

Un grazie particolare a Nico, Davide, Daniele, Damiano, Francesca, Francesca, e Odeta, per essere molto più che dei vaghissimi amici...

Infine, ringrazio di cuore i miei genitori per i sacrifici fatti e per avermi insegnato a svegliarmi presto, e Valentina per avermi sempre supportato.

Il mio ringraziamento più grande va però a Francesca, Alessandro e Pupetto. Questo lavoro é dedicato a voi.

Lausanne, 09 Dicembre 2016

R. C.

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le contexte général de l'étude des propriétés thermomécaniques de nouveaux matériaux à haute limite élastique. En particulier, les relations entre microstructure et propriétés mécaniques d'un superalliage à base Co-Ni-Cr sont analysées.

Les superallages, ou alliages à haute performance, sont des alliages métalliques dotés de caractéristiques supérieures aux alliages classiques, notamment en conditions extrêmes, qui présentent une excellente tenue mécanique et une bonne résistance au fluage à haute température, ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion à chaud et à l'oxydation. Ces matériaux trouvent de nombreuses applications dans les turbines des moteurs d'avion, les turbines à gaz, la construction automobile, le transport ferroviaire, les dispositifs médicaux, et dans tous les domaines qui nécessitent des matériaux ayant un module d'élasticité et une limite élastique élevés, ainsi qu'une grande résistance.

L'alliage investigué dans cette étude est utilisé avec satisfaction depuis de nombreuses années, mais l'origine de ses propriétés mécaniques remarquables est encore mal connue, ainsi que le rôle des faibles ajouts d'éléments d'alliage sur les propriétés mécaniques. La compréhension de l'origine des performances de ce matériau, grâce à l'étude de son évolution microstructurale au cours de différents traitements thermomécaniques, permet aussi d'optimiser les traitements nécessaires à obtenir les propriétés désirées.

Afin de comprendre le rôle des éléments ajoutés à la composition de base sur les propriétés mécaniques, l'étude est menée simultanément sur deux variantes de ce superalliage, qui diffèrent par la présence ou l'absence d'une petite quantité de béryllium. La variante contenant le béryllium présente des propriétés mécaniques supérieures à la variante de base. Le suivi de l'évolution microstructurale et des propriétés mécaniques a été conduit à l'aide de plusieurs techniques complémentaires.

La mesure systématique du pouvoir thermoélectrique (PTE) et de la dureté, suite à des séries de traitements thermiques, a permis d'établir les différentes étapes des changements microstructuraux avec la température. Le PTE, un paramètre très sensible au changement de composition de la matrice, révèle que l'exposition de ce matériau à une température entre 500°C et 600°C produit un stade de précipitation (A), impliquant le titane et responsable d'un durcissement remarquable d'environ +25%, ainsi que d'une augmentation de la limite élastique d'environ +250%.

La spectroscopie mécanique nous permet d'obtenir des informations sur la mobilité des défauts de structure qui dissipent de l'énergie lorsqu'ils sont soumis à une contrainte périodique. Le développement d'un modèle phénoménologique, à partir des spectres de frottement

Résumé

intérieur en fonction de l'amplitude (ADIF), permet d'attribuer ce durcissement à l'ancrage des dislocations par les précipités *A*.

Un deuxième stade de précipitation (*B*) se produit seulement dans la variante contenant le béryllium, suite à une séquence de traitements thermiques complexes allant jusqu'à 700°C. L'analyse des échantillons par microscopie électronique en transmission (MET) et par sonde atomique tomographique (SAT) a permis d'étayer l'interprétation des résultats obtenus et de bien caractériser la précipitation *B*, qui est constituée de composés intermétalliques NiBe, analogues à des zones Guinier-Preston. La croissance de ces précipités nanostructurés est favorisée par la ségrégation du titane à l'interface précipité-matrice, qui permet de soulager les contraintes de cohérence.

Le durcissement produit par ces précipités, avec le durcissement structural dû à l'écrouissage à froid et au durcissement par précipitation après chauffage à 550°C, permet d'obtenir des valeurs de dureté maximales.

L'étude des pics de relaxation à haute température sur les spectres de frottement intérieur révèle aussi un rôle du béryllium, et de ses précipités, sur la mobilité des joints de grains. Celle-ci détermine aussi la recristallisation, qui peut être observée par spectroscopie mécanique.

Finalement, le présent travail apporte une importante contribution à la compréhension de l'origine des performances d'un superalliage Co-Ni-Cr, et indique la voie pour la mise en œuvre d'autres études visant l'optimisation des processus de production, en termes de températures et durées de recuits, afin d'obtenir les propriétés désirées. Cette thèse a aussi permis de découvrir une nouvelle phase durcissante, inconnue auparavant, liée à la précipitation *B* d'une partie du béryllium, qui pourrait conduire à des valeurs de dureté encore plus élevées.

Mots clés : superalliage, pouvoir thermoélectrique, spectroscopie mécanique, traitements thermomécaniques, durcissement, précipitation, dislocations, joints de grains

Abstract

This study concerns the evolution of the thermomechanical properties of new high-performance materials. In particular, our work focuses on the relationship between the microstructure and the mechanical properties of a superalloy based on Co-Ni-Cr.

Superalloys, or high-performance alloys, are metallic alloys with superior characteristics to conventional alloys, especially in extreme conditions. They are characterized by excellent mechanical strength and good resistance to high temperature, as well as good resistance to hot oxidation and to corrosion. These materials find application in the aircraft engines, gas turbines, automotive, rail, medical devices, and in all that areas requiring materials with high elastic modulus, yield strength and resistance.

The investigated alloy is used with satisfaction since several years, but the origin of its outstanding mechanical properties is still poorly understood, as well as the role of small alloying elements additions on mechanical properties. Understanding the origin of the performance of this material will help the optimization of the treatment needed to achieve the desired properties. To achieve this goal, a study of the microstructural evolution during different thermomechanical treatments is performed.

To understand the influence, on the mechanical properties, of the elements added to the base composition, the study is carried out simultaneously on two variants of the material, differing for the presence of a small amount of beryllium in one them. The variant containing beryllium exhibits superior mechanical properties with respect to the base variant. The microstructural evolution and mechanical properties was monitored by using several complementary techniques.

Several series of heat treatments were performed on samples from the two variants, and both thermoelectric power (TEP) and hardness were systematically measured. This has allowed us to establish the different stages of microstructural changes with the temperature. The thermoelectric power is a parameter very sensitive to the change in matrix's composition. It indicates that exposure of this material to a temperature between 500°C and 600°C produces a precipitation stage (*A*), involving titanium. Such a precipitation is responsible for a remarkable hardening of about +25%, as well as an increase of +250% in the elastic limit.

Mechanical spectroscopy allows us to obtain information about the mobility of structural defects which dissipate energy when undergone to a periodic stress. By developing a phenomenological model based on the ADIF curves, we can affirm that the hardening comes from the pinning of dislocations by *A* precipitates.

A second precipitation stage (*B*) occurs only on the variant containing beryllium, undergone a

Abstract

complex sequence of heat treatments up to 700°C. The analysis of samples by transmission electron microscopy (TEM) and atom probe tomography (APT) provided essential support to the interpretation of results, and to characterization of the precipitation *B*. Precipitates *B* are nanostructured intermetallic compounds NiBe, analogous to Guinier-Preston zones. Their growth is favored by the segregation of titanium at the precipitate-matrix interface to relieve the coherency strains. The hardening provided by *B* precipitates, together with the structural hardening due to the cold working and the precipitation hardening due to the heating at 550°C, allows to obtain the maximum hardness values.

The peaks on the internal friction spectra, also provide informations about the influence of beryllium, and its precipitates, on the mobility of grain boundaries. This parameter determines the recrystallization and the relaxation mechanism at high temperature, which can be observed by mechanical spectroscopy.

Finally, the work here presented yields an important contribution to the understanding of the performance's origin of a Co-Ni-Cr superalloy. It also points the way for other studies aiming the optimization of production processes, in terms of temperature and time of annealing, to obtain the desired properties. This thesis also allowed to discover a new hardening phase (*B*), previously unknown and due to the precipitation of some beryllium, which could lead to even higher hardness values.

Key words: superalloy, thermoelectric power, mechanical spectroscopy, thermomechanical treatments, hardening, precipitation, dislocations, grain boundaries

Sommario

Il presente lavoro di tesi rientra nel filone dello studio delle proprietà termomeccaniche dei nuovi materiali ad alto limite elastico. In particolare, viene analizzata la relazione tra microstruttura e proprietà meccaniche di una superlega a base Co-Ni-Cr.

Le superleghe sono delle leghe metalliche dotate di caratteristiche superiori alle leghe tradizionali, specialmente in condizioni di utilizzo molto severe, essendo progettate per conservare una buona resistenza meccanica, ed alla corrosione, anche a temperature molto elevate. Pur essendo maggiormente impiegati in campo aeronautico e/o aerospaziale, ad esempio nella costruzione delle pale di turbine per motori a reazione, le proprietà di questi materiali ne consentono un utilizzo vantaggioso anche nell'industria automobilistica, nel trasporto ferroviario, nei dispositivi medici, ed in tutte quelle applicazioni che richiedono elevati valori di modulo e limite elastico, nonché una grande resistenza.

La superlega oggetto del nostro studio è utilizzata con soddisfazione da diversi anni, ma l'origine delle sue eccellenti proprietà meccaniche non è ancora ben compresa, così come il ruolo degli elementi alliganti aggiunti alla composizione di base. Individuare l'origine delle prestazioni di questo materiale, studiandone l'evoluzione microstrutturale durante diversi trattamenti termomeccanici, permetterebbe tra le altre cose di ottimizzare i trattamenti necessari ad ottenere le proprietà desiderate.

Per studiare l'influenza degli elementi di lega secondari sulle proprietà meccaniche, l'analisi è stata condotta su due versioni di questa superlega, che differiscono per la presenza di una piccola quantità di berillio in una delle due varianti. In particolare, la variante con il berillio mostra delle proprietà meccaniche superiori rispetto al materiale di base. L'evoluzione della microstruttura e delle proprietà meccaniche è stata seguita con diverse tecniche complementari.

La misura sistematica del potere termoelettrico (PTE) e della durezza su dei campioni sottoposti a diverse serie di ricotture, ha permesso di monitorare le varie fasi del cambiamento microstrutturale con la temperatura. Il potere termoelettrico, un parametro estremamente sensibile ai cambiamenti di composizione della matrice, rivela che l'esposizione del materiale a una temperatura compresa tra 500°C e 600°C produce un primo stadio di precipitazione (A). Questa precipitazione coinvolge il titanio ed è responsabile di un notevole indurimento (+25%), nonché di un aumento del limite elastico di circa +250%.

La spettroscopia meccanica invece consente di ottenere informazioni sulla mobilità dei difetti di struttura che dissipano dell'energia quando sono sottoposti a una sollecitazione periodica. Lo sviluppo di un modello fenomenologico basato sugli spettri di attrito interno (ADIF), ha

permesso di attribuire tale indurimento all'azione di bloccaggio delle dislocazioni da parte dei precipitati *A*.

Un secondo stadio di precipitazione (*B*) si produce solamente sulla variante con il berillio, in seguito ad una complessa sequenza di trattamenti termici fino a 700°C. L'analisi dei campioni in microscopia elettronica a trasmissione (MET) e in sonda atomica tomografica (SAT) é stata essenziale per convalidare l'interpretazione dei risultati ottenuti, consentendo di caratterizzare la precipitazione *B*. Tali precipitati sono risultati essere dei composti intermetallici NiBe coerenti, tipo zone di Guinier-Preston, la cui crescita é favorita dalla segregazione del titanio all'interfaccia precipitato-matrice che permette di ridurre gli sforzi di deformazione del reticolo.

La combinazione degli indurimenti ottenuti attraverso i due stadi di precipitazione *A* e *B*, assieme con l'incrudimento causato dalla deformazione plastica a freddo, consente di ottenere dei valori di durezza superiori.

Lo studio dei picchi di rilassamento sugli spettri di attrito interno rivela un ruolo del berillio, e dei suoi precipitati, anche sulla mobilità dei giunti di grano, con conseguente influenza sul processo di ricristallizzazione osservato in spettroscopia meccanica.

In conclusione, il lavoro qui presentato fornisce un importante contributo alla comprensione dell'origine delle prestazioni di una superlega Co-Ni-Cr, ed apre la strada per lo sviluppo di nuovi studi mirati all'ottimizzazione dei processi produttivi, in termini di temperatura e durata, al fine di ottenere le proprietà desiderate. Questa tesi ha anche permesso di scoprire una nuova fase indurente, precedentemente sconosciuta, legata alla precipitazione *B* di una parte del berillio, la quale potrebbe condurre a dei valori di durezza ancora piu elevati.

Parole chiave: superlega, potere termoelettrico, spettroscopia meccanica, trattamenti termomeccanici, indurimento, precipitazione, dislocazioni, giunti di grano

Table des matières

Remerciements/Ringraziamenti	i
Résumé (Français/English/Italiano)	iii
Table des matières	ix
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xv
Introduction	1
1 Revue bibliographique	5
1.1 Superalliages	5
1.2 Histoire des superalliages	6
1.3 Superalliages à base de cobalt et nickel	7
1.3.1 Composition	8
1.3.2 Phases et microstructure	8
1.4 Mécanismes de durcissement	10
1.4.1 Mécanismes de durcissement sans traitements thermiques	10
1.4.2 Mécanismes de durcissement par traitements thermiques	12
1.5 Caractéristiques mécaniques	15
1.6 Applications	15
2 Matériaux et techniques expérimentales	19
2.1 L'alliage étudié	19
2.1.1 Composition et microstructure	19
2.1.2 Préparation des échantillons et traitements thermomécaniques	20
2.2 Techniques de caractérisation	22
2.2.1 Spectroscopie mécanique (SM)	22
2.2.2 Le pouvoir thermoélectrique (PTE)	32
2.2.3 Microscopie électronique en transmission (MET)	35
2.2.4 Sonde atomique tomographique (SAT)	38
2.2.5 Caractérisation mécanique	40
2.3 Stratégie expérimentale	42

Table des matières

3 Résultats expérimentaux	45
3.1 Influence des traitements thermomécaniques sur le pouvoir thermoélectrique	45
3.1.1 PTE après des recuits de 20 minutes	46
3.1.2 PTE après recuits de 2 heures	48
3.1.3 Séquence de précipitation dans la variante "avec Be" par PTE	50
3.1.4 Cinétique de précipitation à 550°C	52
3.2 Imagerie à l'aide de la microscopie électronique en transmission	53
3.2.1 Traitement thermique à 550°C	53
3.2.2 Traitement thermique à 700°C	56
3.2.3 Traitement thermique à 800°C	59
3.3 Imagerie à l'aide de la sonde atomique tomographique	65
3.3.1 Traitement thermique à 550°C	66
3.3.2 Traitement thermique à 700°C	66
3.4 Propriétés mécaniques	67
3.4.1 Dureté Vickers	68
3.4.2 Flexion à trois points	72
3.5 Spectroscopie mécanique	76
3.5.1 Variation du module dynamique	76
3.5.2 Effet de l'amplitude de déformation	80
3.5.3 Spectres de FI à haute température - Recristallisation	86
3.5.4 Spectres FI à haute température	88
4 Discussion	101
4.1 Évolution microstructurale au cours des traitements thermomécaniques	101
4.1.1 Restauration des dislocations	101
4.1.2 Précipitation A	102
4.1.3 Précipitation B	104
4.1.4 Séquence de l'évolution microstructurale avec la température	105
4.2 Amélioration des propriétés mécaniques	112
4.3 Rôle des éléments ajoutés à la composition de base	113
4.3.1 Le béryllium	113
4.3.2 Le titane	117
5 Conclusions	119
A Équation de Granato-Lücke	123
Bibliographie	136
Curriculum Vitae	137

Table des figures

1.1	Superalliages	6
1.2	Développement des Superalliages	7
1.3	Phases γ , γ' et γ''	9
1.4	Répartition des éléments constituant les alliages	10
1.5	Mécanismes de durcissement sans traitements thermiques	12
1.6	Mécanismes de durcissement par traitements thermiques	13
1.7	Durcissement de Suzuki	14
1.8	Autres applications de superalliages	16
2.1	Structure cristalline de la matrice au STEM	20
2.2	Métallographie	21
2.3	Stratégie de mesure pour le PTE	22
2.4	Réponse d'un solide anélastique avec son modèle rhéologique	24
2.5	Représentation vectoriel du déphasage ϕ	26
2.6	Pic de Debye	27
2.7	Diagramme d'Arrhenius	29
2.8	Méthode de mesure de l'amortissement	29
2.9	Pendule de torsion inversé	30
2.10	Pouvoir Thermoélectrique	32
2.11	Paramètres microstructuraux influençant PTE	34
2.12	Schéma des rayons et des détecteurs dans un MET	36
2.13	Préparation des échantillons pour la MET	38
2.14	Principe de la SAT	39
2.15	Pointe taillée pour la sonde atomique tomographique	39
2.16	Principe de la dureté Vickers	40
2.17	Flexion trois points	41
3.1	PTE vs. Température de recuit (20 minutes)	46
3.2	PTE vs. Température de recuit (20 minutes) - double passage	47
3.3	PTE vs. Température de recuit (2 heures)	48
3.4	PTE vs. Température de recuit (2 heures) - double passage	49
3.5	Suivie de la précipitation B par PTE	50
3.6	Séquence de précipitation par PTE	51

Table des figures

3.7 Cinétique de la précipitation <i>A</i>	52
3.8 Précipitation à 550°C par HR-STEM	53
3.9 Précipitation à 550°C par STEM avec correction d'aberration	54
3.10 Intensité du signal sur les précipités à 550°C	54
3.11 Cartographie chimique des précipités à 550°C par HR-STEM EDX	55
3.12 Précipités <i>B</i> par HR-STEM	56
3.13 Précipités <i>B</i> par STEM avec correction d'aberration	57
3.14 Geometrical Phase Analysis sur les précipités <i>B</i>	57
3.15 Cartographie chimique des précipités <i>B</i> par HR-MEBT EDX	58
3.16 Interprétation de la cartographie chimique des précipités <i>B</i>	58
3.17 EELS sur un précipité <i>B</i>	59
3.18 Précipités <i>B</i> sur-vieillis par HR-STEM	60
3.19 Cartographie chimique des précipités <i>B</i> sur-vieillis	60
3.20 Cartographie chimique des précipités <i>B</i> sur-vieillis à plus fort agrandissement	61
3.21 Spectre EDX transversalement au précipité <i>B</i> sur-vieillis	62
3.22 Diagramme de phase NiBe	63
3.23 Cliché de diffraction des précipités <i>B</i> sur-vieillis	63
3.24 Clichés de diffractions matrice-précipités simulés par JEMS	64
3.25 Précipités <i>B</i> sur-vieillis : relation de Bain	64
3.26 Image du précipité <i>B</i> sur-vieilli par IDPC	65
3.27 Rôle du titane dans les précipités <i>B</i> sur-vieilli	65
3.28 Sonde atomique tomographique après recuit à 550°C	66
3.29 Sonde atomique tomographique après recuit à 700°C	67
3.30 Dureté Vickers vs. Température de recuit (20 minutes)	68
3.31 Taille des grains pour différents températures de recuit	69
3.32 Dureté Vickers vs. Température de recuit (20 minutes) en présence de précipités <i>B</i>	69
3.33 Dureté Vickers vs. Traitement thermomécanique	71
3.34 Caractérisation dimensionnelle des échantillons analysés en flexion trois points	73
3.35 Courbes σ - ϵ obtenues par essai de flexion à trois points	74
3.36 Résumé valeurs flexion à trois points	75
3.37 Cycles thermiques imposés pour les mesures de FI (pendule libre)	76
3.38 Spectres de FI et module dynamique vs. Température (CW)	77
3.39 Spectres de FI et module dynamique vs. Température (ST)	78
3.40 Variation du module dynamique vs. température de recuit	79
3.41 Courbe typique ADIF	80
3.42 Traitements thermiques pour les spectres ADIF	81
3.43 Spectres ADIF sans Be	82
3.44 Spectres ADIF avec Be	83
3.45 Phénomène de désancrage des dislocations des défauts ponctuels - ADIF	84
3.46 Spectres FI à haute température - Pic de recristallisation	86
3.47 Spectres FI à haute température - influence du béryllium sur la recristallisation	87
3.48 Spectres FI à haute température - état CW	88

3.49 Spectres FI à haute température à différentes fréquences	89
3.50 Ajustement des spectres FI à haute température	90
3.51 Diagrammes d'Arrhenius relatifs au pic P1	91
3.52 Amplitude du pic P1	92
3.53 Diagrammes d'Arrhenius relatifs au pic P2	93
3.54 Sequence des cycles thermiques imposés pour l'apparition du pic P2	94
3.55 Spectres FI pour les cycles chauffage-refroidissement (précipitation <i>B</i>)	94
3.56 Spectres FI pour les cycles chauffage-refroidissement (dissolution <i>B</i>)	95
3.57 Dependance du FI sur l'amplitude de la contrainte appliquée	95
3.58 Dependance du pic P2 sur l'amplitude de la contrainte appliquée	96
3.59 Courbe maîtresse des spectres FI en fréquence - variante sans Be	96
3.60 Courbe maîtresse des spectres FI en fréquence - variante avec Be	97
3.61 Précipités <i>B</i> aux joints de grains analysés par MET	98
3.62 Courbe maîtresse des spectres FI en fréquence - état ST	99
3.63 Courbe maîtresse des spectres FI en fréquence - état ST	100
3.64 Macles sur la variante "avec" Be en MET - état CW	100
4.1 Mécanismes d'interaction dislocations-défauts ponctuels	103
4.2 Synthèse de l'évolution microstructurale de l'alliage avec la température	105
4.3 Modélisation des variations du PTE	106
4.4 Contributions à la variation du PTE au cours de la précipitation <i>B</i>	107
4.5 Résumé des contributions à la variation du PTE	108
4.6 Contributions à la variation du PTE dans l'alliage "sans" Be	110
4.7 Contributions à la variation du PTE dans l'alliage "avec" Be	110
4.8 Contributions à la variation du PTE dans l'alliage "avec" Be au cours d'un deuxième passage (1)	111
4.9 Contributions à la variation du PTE dans l'alliage "avec" Be au cours d'un deuxième passage (2)	111
4.10 Conception schématique pour la densité de macles	116
A.1 Phénomène de désancrage des dislocations des défauts ponctuels - ADIF	124
A.2 Modèle rhéologique du désancrage	124
A.3 Modèle de la corde vibrante et distribution de DP ségrégés	125

Liste des tableaux

2.1	Composition chimique	19
3.1	ADIF - Variation des longueurs caractéristiques du modèle	85

Introduction

La découverte de nouveaux matériaux permettant de fabriquer des outils, des structures ou des machines de plus en plus performantes a toujours été une force motrice dans l'avancement technologique de l'homme. Pendant longtemps, la découverte de nouveaux matériaux a été liée plus à l'empirisme qu'à la recherche systématique d'une propriété particulière. Aujourd'hui, par contre, on sait que la recherche constitue un appui essentiel pour la conception et l'optimisation de nouveaux matériaux.

Ce travail de recherche s'inscrit dans le contexte général de l'étude des propriétés thermomécaniques de nouveaux matériaux à haute limite élastique, avec une démarche tournée vers la recherche et développement applicative. En particulier, notre étude s'intéresse à la compréhension de la relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques d'un superalliage à base cobalt-nickel-chrome (Co-Ni-Cr).

Les superallages, ou alliages à haute performance, sont des alliages métalliques dotés de caractéristiques supérieures aux alliages classiques, notamment en conditions extrêmes. Le superalliage sujet de cette étude présente des très hautes valeurs de dureté et de résistance à la traction dans l'état déformé.

Le producteur explique le haut niveau de durcissement à l'état écroui par des transitions de phase induites par déformation, et associées à des mécanismes complexes contrôlant la mobilité des dislocations. Les propriétés mécaniques de l'alliage écroui peuvent encore être améliorées par des traitements thermiques conduisant à un deuxième durcissement. À côté de ça, une nuance contenant une faible addition de béryllium aux éléments d'alliage présente des propriétés mécaniques supérieures à la nuance de base.

Les propriétés mécaniques des solides dépendent essentiellement de leur microstructure, étant liées essentiellement aux défauts de structure, tels que les défauts ponctuels, les dislocations, ou les joints de grains. De plus, nous savons que la déformation plastique des métaux est obtenue par le mouvement irréversible des dislocations. Donc, en premier approximation, l'introduction d'obstacles au mouvement des dislocations devrait conduire à une amélioration des propriétés mécaniques, au moins en termes de limite élastique et dureté. Toutefois, afin d'obtenir les propriétés mécaniques désirées, une meilleure connaissance des effets de la microstructure sur les propriétés mécanique est nécessaire. De plus, la compréhension géné-

rale de l'évolution microstructurale, ainsi que son influence sur les propriétés structurales et mécaniques du matériau, permettent aussi de développer des traitements thermomécaniques de plus en plus efficaces, visant à l'optimisation des processus de production.

Or, même si cet alliage est utilisé avec satisfaction depuis de nombreuses années, l'origine de ses propriétés mécaniques remarquables est encore mal connue. Par exemple, la nature des transitions de phase induites par déformation n'est pas claire, ainsi que le rôle des faibles ajouts d'éléments d'alliage sur les propriétés mécaniques, ou le mécanisme responsable du deuxième durcissement, ne sont pas interprétés.

L'objectif scientifique de cette thèse est donc de décrire l'évolution microstructurale, au cours de différents traitements thermomécaniques, d'un superalliage à base Co-Ni-Cr, dont l'origine de propriétés mécaniques remarquables est encore mal connue. L'objectif technologique vise l'amélioration des propriétés mécaniques du matériau, ainsi que l'optimisation des traitements thermomécaniques. Bien que les superallages trouvent plus de domaines d'utilisation aux hautes température, nous nous sommes dédiés à l'évaluation des propriétés mécaniques pour des applications à la température ambiante.

Notre stratégie d'investigation se base sur l'étude systématique des effets de recuits sur la microstructure. Nous sommes partis également d'un matériau de base ayant subi différents taux d'écrouissage. Diverses techniques peuvent être utilisées pour monitorer de manière continue ou discontinue l'état du matériau.

Ainsi, la spectroscopie mécanique permet d'observer de manière continue l'évolution du module dynamique et la mobilité des défauts de structure. La sensibilité du pouvoir thermo-électrique (PTE) à la présence de défauts du réseau cristallin tels que les atomes en solution solide, les précipités ou les dislocations, permet de suivre de manière indirecte l'évolution microstructurale ayant lieu au cours de diverses transformations.

L'influence de tels changements sur les propriétés mécaniques de l'alliage a été évaluée par des mesures de microdureté et par essai de flexion à trois points. L'interprétation des résultats expérimentaux est supportée par des techniques d'imagerie, tels que la microscopie électronique en transmission (MET) et la sonde atomique tomographique (SAT).

Ce travail est développé sur cinq chapitres :

- Le **premier chapitre** est dédié à une revue bibliographique des connaissances actuelles sur les superallages et sur les mécanismes de durcissement responsables de leurs propriétés mécaniques remarquables.
- Le **deuxième chapitre** présente une description plus détaillée du matériau étudié et des techniques expérimentales utilisées.
- Le **troisième chapitre** concerne l'exploitation des résultats expérimentaux, qui sont présentés par technique.
- Le **quatrième chapitre** est dédié à la discussion des résultats et au couronnement des réflexions engagées au chapitre trois en mettant en vis-à-vis les observations effec-

tuées. Grace à l'introduction d'un modèle phénoménologique, des informations sur l'évolution de la microstructure et son effet sur les propriétés mécaniques peuvent être déduites.

- Le *cinquième chapitre* présente la conclusion générale de l'étude. Ce chapitre permet de récapituler les points forts de l'étude, ainsi que d'introduire les perspectives de travail futur dont l'optimisation des traitements thermomécaniques ou l'étude d'autres nuances.

1 Revue bibliographique

1.1 Superalliages

Les superalliages, ou alliages à haute performance, sont des alliages métalliques dotés de caractéristiques supérieures aux alliages classiques, notamment en conditions extrêmes. En effet, ils présentent une excellente tenue mécanique et une bonne résistance au fluage à haute température (au-delà de 500 à 550°C), ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion à chaud et à l'oxydation.

Les éléments de base d'un superalliage sont le plus souvent le nickel, le cobalt et le fer. D'autres éléments tels que le chrome, le molybdène, le tungstène, l'aluminium, le tantale, le titane ou le vanadium peuvent être ajoutés aux constituants principaux afin de donner à l'alliage les propriétés désirées. La structure cristalline d'un superalliage est typiquement cubique à faces centrées (γ), avec des phases secondaires tels que des précipités (par exemple γ' , γ'' , η ou δ) généralement cohérents.

Les différentes méthodes de durcissement des superalliages incluent le durcissement par formation de solutions solides (ajouts d'éléments alliage en faibles dosage) ainsi que le durcissement par précipitation. L'écrouissage, exécuté dans des conditions bien contrôlées, peut aussi renforcer fortement le durcissement apporté par un traitement de précipitation ultérieur. De façon générale, ces transformations sont le résultat de traitements thermomécaniques ayant un effet sur les performances finales.

Les superalliages trouvent leurs applications habituelles dans les turbines des moteurs d'avion, les turbines à gaz, ou les turbines de l'industrie marine qui exigent notamment une résistance élevée à l'affaissement et la conservation des propriétés mécaniques aux hautes températures [Reed2006]. Citons également les applications dans des dispositifs médicaux (implants dentaires, prothèses et pinces chirurgicales, etc.) [Reclaru2014] ainsi que dans la construction automobile et dans le transport ferroviaire [Yoritaka1986, Bartys2003].

En raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, plusieurs superalliages peuvent être uti-

lisés aussi dans les domaines où est nécessaire d'avoir des matériaux ayant à la fois un module d'élasticité et une limite élastique élevés ainsi qu'une grande résistance. Comme exemples de superalliages, on peut citer entre autres Inconel, Hastelloy, Nimonic, Incoloy, Duratherm alloys, Haynes alloys, Phynox, Stellite, les alliages multiphasés MP35N et MP159 [Davis2000].

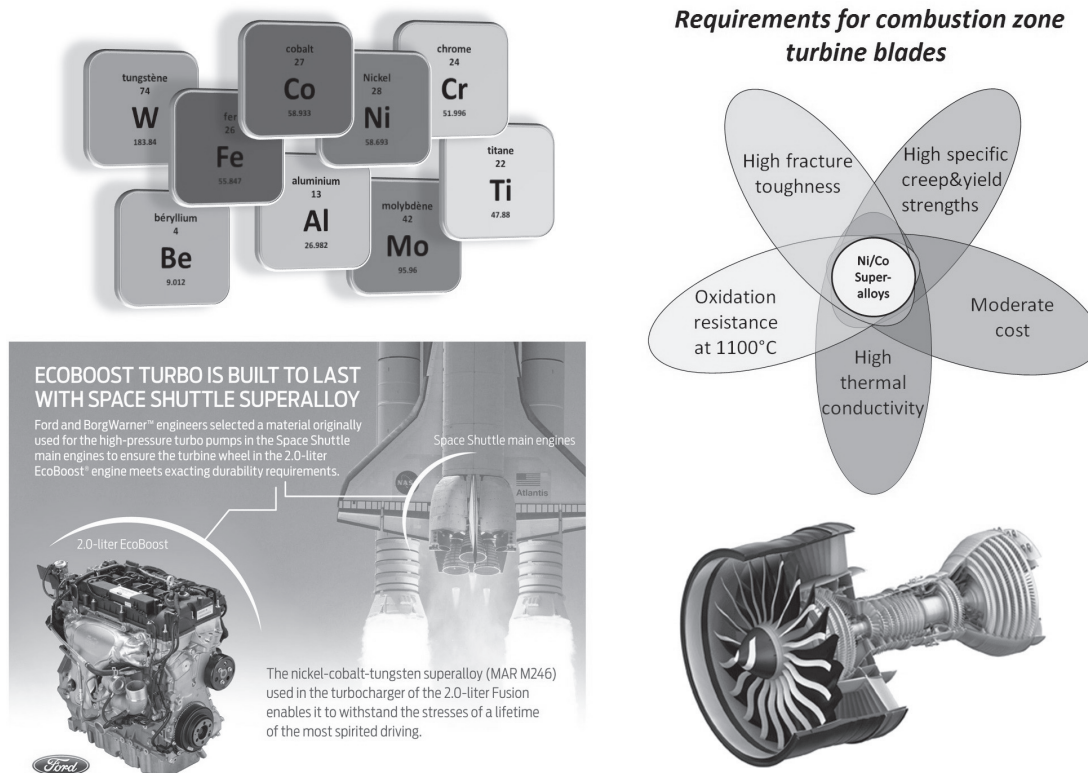


FIGURE 1.1 – Dotés d'une bonne tenue mécanique à haute température et d'une excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion à chaud, les superalliages sont employés dans l'aéronautique ainsi que dans la construction automobile. À partir d'une base nickel et/ou cobalt, les superalliages contiennent aussi d'autres éléments afin de donner à l'alliage les propriétés désirées.

1.2 Histoire des superalliages

Les premiers superalliages font leur apparition au cours des années 1920. Paul D. Merica (USA) ajoute de l'aluminium à un alliage Ni80-Cu20, déjà utilisé pour les ailettes de turbines à vapeur en raison de sa bonne résistance à la corrosion, et observe un fort durcissement après traitement thermique : le 26 juin 1923 sort le premier brevet «Superalliage» [Merica1926]. Ce durcissement est attribué à la formation d'une phase γ' , caractérisée dans les années 30 mais réellement identifiée dans les années 50 par microscopie électronique en transmission (MET) [Taylor1951, Taylor1952, Nordheim1954].

1.3. Superalliages à base de cobalt et nickel

Le premier superalliage introduit dans les moteurs d'avions est le «TiNidur», dérivé de l'alliage P193 développé par la société allemande "Krupp" et utilisé pour la fabrication d'aubes de turbine forgées qui équiperont les chasseurs Messerschmitt ME262 vers la fin de la Seconde Guerre mondiale. Dans cet alliage, le titane remplace l'aluminium. En 1942, on trouve le premier véritable superalliage introduit dans les turboréacteurs (moteur Goblin De Havilland) grâce à la société anglaise "Wiggin" qui, en optimisant l'alliage Nimonic80 (rupture en traction jusqu'à 1000 MPa à 500°C), a permis d'augmenter sensiblement la température d'utilisation de la turbine.

Entre les années 50 et les années 80, la possibilité d'augmenter les taux des phases durcissantes, afin d'augmenter considérablement la résistance statique à chaud des superalliages, conduit à un immense effort de développement des procédés, surtout aux États-Unis. Datent de cette époque les brevets des superalliages classiques Waspaloy et Inconel 718 (durci par γ') et Inconel 625 (durci par l'introduction de Nb et de la phase γ''). L'Inconel 718 (et son prédécesseur 625) et le Waspaloy sont à l'origine d'une grande partie des superalliages utilisés encore aujourd'hui dans l'aéronautique.

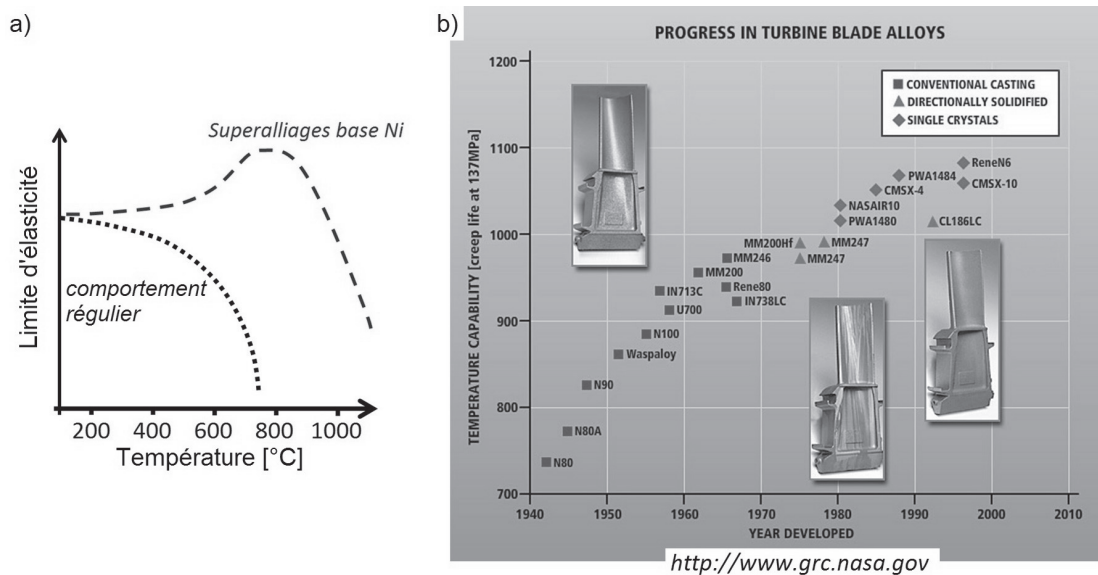


FIGURE 1.2 – a) Les superalliages présentent une anomalie de la limite d'élasticité, qui augmente à haute température. b) Évolution de la résistance au fluage des superalliages à base de nickel pour les palettes de turbine. La température à laquelle chaque matériau a une durée de vie de 1000 h sous une charge de 137 MPa est reportée en fonction des années de développement.

1.3 Superalliages à base de cobalt et nickel

Les deux groupes de superalliages les plus employés sont ceux à base de nickel et à base de cobalt, selon le métal qui est le plus abondant. Individuellement, le nickel et le cobalt

sont assez similaires. Ils sont adjacents dans le tableau périodique, avec la même densité (8.9 g/cm^3), des températures de fusion proches ($T_f(\text{Ni})=1446^\circ\text{C}$, $T_f(\text{Co})=1493^\circ\text{C}$), un même module d'élasticité élevé ($E \cong 200 \text{ GPa}$), et ils sont ferromagnétiques.

Au niveau de la structure cristalline, le nickel pur présente une structure cubique à faces centrées (CFC) qui lui donne une forte sensibilité à l'écrouissage, alors que la structure cristalline du cobalt est présente en deux allotropies : une structure α CFC stable à haute température (jusqu'à la fusion), et une structure hexagonale ϵ (HC) qui est stable au-dessous de 417°C et qui lui donne une très faible ductilité associée à une faible résistance mécanique à température ambiante. La transformation $\alpha \rightarrow \epsilon$ est souvent classifiée comme transformation martensitique [Drapier1970, Kuzucu1998].

1.3.1 Composition

Le choix des composants d'un superalliage dépend essentiellement des propriétés désirées, et chaque élément d'alliage a son propre rôle.

La plupart des alliages de cobalt contiennent du chrome en pourcentage massique entre 10% (Tribaloy T-400) et 35% (Stellite 100) afin d'améliorer la résistance à l'usure, à l'oxydation et à la corrosion dans les milieux agressifs. Du molybdène (par ex. Tribaloy T-400, MP35N) ou du tungstène (Haynes 25, Stellite 100) sont ajoutés en faible dosage comme éléments durcissants de la solution solide, tandis que du nickel (jusqu'à 35% dans le MP35N) est souvent inclus afin d'améliorer la ductilité de l'alliage et de réduire la température de la transformation martensitique. En fait, le nickel est un élément très efficace pour la stabilisation de la phase CFC, et malgré l'addition d'éléments favorisant la phase HC (Cr, W, Mo), la phase CFC peut être généralement retenue. Fer et titane peuvent aussi être ajoutés pour stabiliser la phase CFC du cobalt [Favre2012].

Dans les alliages à base de nickel, la résistance à l'oxydation est augmentée en ajoutant du chrome et de l'aluminium. Cobalt, molybdène et tungstène sont ajoutés comme durcisseurs de la solution solide (Nimonic 263) et, en présence du carbone, ils peuvent former des carbures métalliques qui tendent à précipiter sur les joints de grains et à bloquer leur glissement (Inconel 718). De nouveau, dans les alliages à base de nickel, le cobalt est aussi souvent utilisé pour augmenter la température d'emploi de l'alliage. Enfin, le titane et l'aluminium sont utilisés afin d'obtenir un durcissement par précipitation γ' .

1.3.2 Phases et microstructure

Les phases dominantes d'un superalliage sont la matrice γ , qui est la phase plus malléable, et les précipités γ' , qui constituent la phase durcissante. La matrice gamma est constituée d'une phase continue non magnétique avec une structure cubique à faces centrées CFC, comme représentée sur la figure 1.3a. Le nickel, ainsi que le cobalt, présentent une troisième couche électronique presque remplie, qui leur permet de se lier avec d'autres éléments

d'alliage durcissant la solution solide sans pertes dans la stabilité de phase. Les éléments d'alliage constituant la matrice γ peuvent être donc le fer, le chrome, le molybdène et le tungstène [Sims1987, Donachie2002].

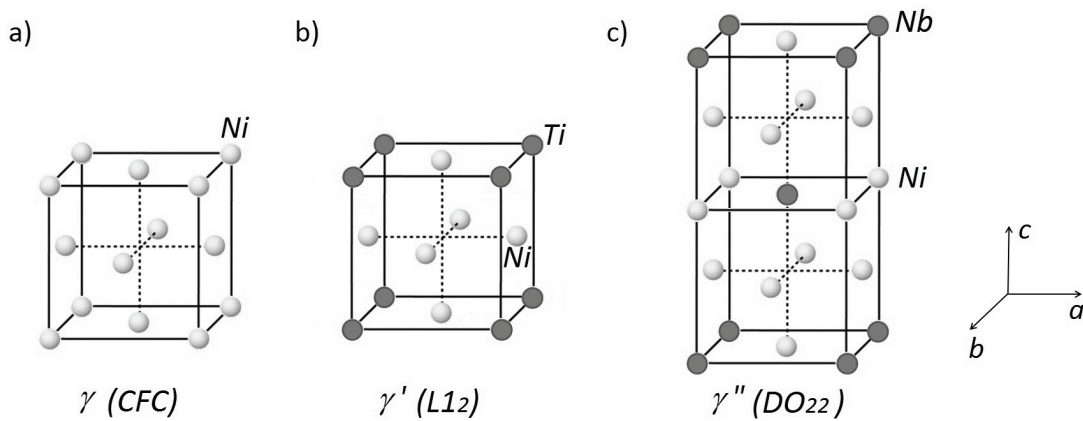


FIGURE 1.3 – Phases dominantes d'un superalliage : a) Structure CFC de la phase γ constituant la matrice. b) Structure cubique simple de type $L1_2$ de précipités γ' ($Ni_3(Ti, Al)$). c) Structure tétragonale centrée de type DO_{22} de précipités γ'' (Ni_3Nb).

Jusqu'aux années 30, la matrice γ des alliages à base de fer ou nickel était renforcée par la précipitation de carbures. La phase précipitée γ' – (Ni_3Al) a été identifiée pour la première fois dans les années 40 sur l'alliage Nimonic 80, où elle était responsable de la plus grande partie du durcissement de l'alliage avec une augmentation de la température d'emploi jusqu'à 65% de la température de fusion [Donachie2002].

L'ajout d'éléments d'alliage tels que le titane ou l'aluminium peut conduire à une réaction avec le nickel, résultant en la précipitation de la phase γ' dans la forme $Ni_3(Ti, Al)$. D'autres éléments d'alliage, retenus en solution solide dans la phase γ' du nickel, peuvent être le chrome, le niobium et le tantale, aussi bien que le tungstène, ou encore le titane et l'aluminium, dans les alliages à base de cobalt [Sato2006, Ping2007].

Les précipités intermétalliques γ' ont une structure cristalline $L1_2$, correspondant à une structure CFC (voir figure 1.3b), où les atomes de titane ou d'aluminium sont situés aux sommets de la cellule unitaire et les atomes de nickel sont situés au centre des faces. Le paramètre de maille de ce composé diffère très peu de celui de la matrice γ et la cohérence entre les deux phases se traduit par une faible énergie de surface et donc une stabilité sur de longs périodes. La présence de la phase γ' dans la matrice γ apporte plusieurs avantages. En effet, c'est la phase γ' qui est à la base des excellentes propriétés mécaniques à haute température dans la plupart des superallages.

Une teneur élevée en niobium peut en revanche conduire à l'apparition d'une phase ordonnée et semi-cohérente γ'' ayant une structure cristallographique tétragonale centrée. Cette phase γ'' présente des déformations de cohérence plus importantes en raison d'un degré plus élevé

Chapitre 1. Revue bibliographique

de désaccord paramétrique avec la matrice selon l'axe c (voir figure 1.3c), qui confère une résistance plus élevée mais une stabilité thermique plus faible, ainsi qu'une précipitation plus lente par rapport à la phase γ' .

Les deux phases γ' et γ'' sont métastables et peuvent se transformer respectivement dans les phases η hexagonale ou δ orthorhombique, si elles sont exposées à des températures élevées pendant de longues périodes [Chung1972, Nalawade2010]. Sur le tableau périodique en figure 1.4 est représentée de façon schématique la répartition des éléments constituant les alliages dans les différentes phases.

Répartition des éléments constituant les alliages

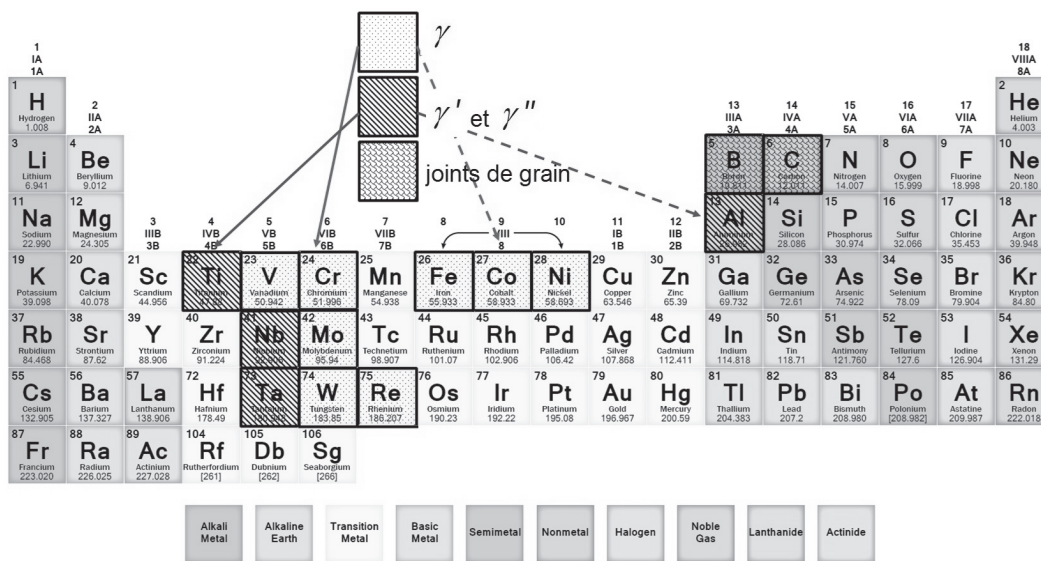


FIGURE 1.4 – Répartition des éléments constituant les alliages dans les différentes phases

1.4 Mécanismes de durcissement

La déformation plastique se produit lorsqu'un grand nombre de dislocations se déplacent et se multiplient. Empêcher le mouvement des dislocations revient à accroître la limite d'élasticité et donc à durcir le métal. Dans ce paragraphe, quelques mécanismes de durcissement seront illustrés.

1.4.1 Mécanismes de durcissement sans traitements thermiques

Durcissement par écrouissage

Généralement, l'interaction entre dislocations peut en entraver leur mouvement. En outre, tous les nœuds entre dislocations sont des points d'épinglage qui s'opposent au mouvement

des dislocations à longue distance. Comme ces deux processus sont susceptibles de se produire lorsque plusieurs dislocations sont présentes, il existe une corrélation entre la densité de dislocations et la limite d'élasticité. Ce mécanisme est facilement observable dans les processus de déformation à froid d'un métal [Ishmaku2001], où l'augmentation de la densité de dislocations augmente la limite d'élasticité.

Le durcissement par écrouissage suit la relation $\Delta\sigma = \alpha Gb\sqrt{\rho}$, où ρ est la densité des dislocations, G est le module de cisaillement, b est l'amplitude du vecteur de Burger, et le coefficient α vaut 0.2 pour des métaux CFC ou 0.4 pour des métaux CC [Courtney2005]. Pour certains alliages Co-Ni, le durcissement par écrouissage a été attribué à la transformation martensitique dans les alliages multiphasés dont le rapport Co : Ni (wt. %) est supérieur à 45 : 25 [Graham1969, Graham1970, Remy1976], ou à une formation étendue de macles [Asgari1997, Asgari1998, Sorensen2014].

Le travail de [Lu2002], montre que la limite d'élasticité de l'alliage MP159 passe d'une valeur d'environ 400 MPa après traitement de mise en solution, à environ 1415 MPa après écrouissage. Toutefois, dans ces alliages, en plus du durcissement par écrouissage, un deuxième durcissement peut se produire comme conséquence de traitements thermiques.

Durcissement par solution solide

L'ajout de soluté dans une matrice métallique pure peut diminuer la mobilité des dislocations. Ce phénomène est à l'origine du durcissement par solution solide. L'ancrage des dislocations par les atomes de soluté, répartis continûment dans le matériau, réside essentiellement dans l'effet de taille [Cottrell1948, Fleischer1963] et de module [Eshelby1957].

La différence de taille entre les atomes de la matrice et les éléments d'alliage en solution solide (interstitielle ou de substitution) crée des distorsions élastiques du réseau, et les contraintes résiduelles qui en résultent interagissent avec le champ de contrainte porté par les dislocations en offrant des obstacles efficaces au mouvement des dislocations.

Dans l'effet de module, par contre, c'est la différence des modules élastiques entre la matrice et le soluté qui produit une attraction des dislocations vers les solutés, et vice versa, en créant localement une sorte de force image.

En première approximation, à cause des atomes en solution solide, la contrainte pour déplacer les dislocations augmente selon la relation $\Delta\sigma = Gb\epsilon^{\frac{3}{2}}\sqrt{c}$ où maintenant c est la concentration des atomes de soluté et ϵ est la déformation du réseau en raison du soluté [Courtney2005]. Ces obstacles localisés sont franchissables par activation thermique.

En plus des éléments déjà cités, dans certains alliages, du béryllium est ajouté en petite quantité afin de créer une solution solide qui conduit déjà à un premier durcissement [Jayaram1993, Dossett2006].

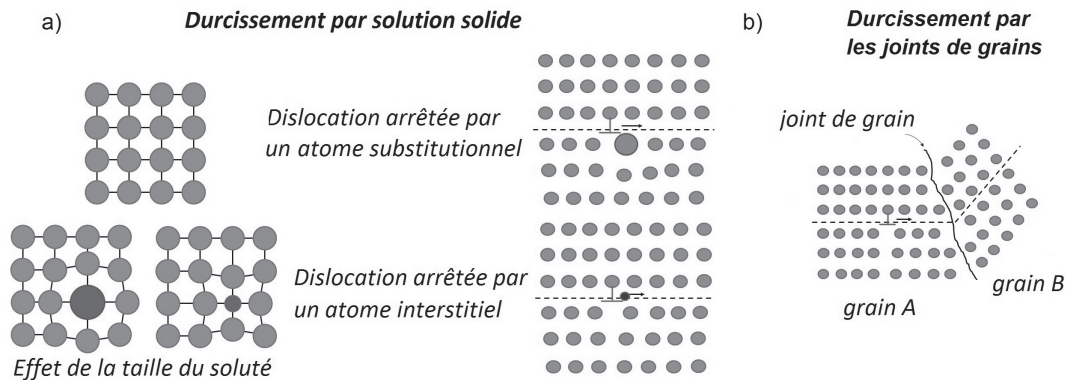


FIGURE 1.5 – Mécanismes de durcissement sans traitements thermiques. a) L'ajout de soluté dans une matrice métallique pure réduit la mobilité des dislocations. L'ancrage des dislocations est dû essentiellement à l'effet de taille. b) Les joints de grains constituent des barrières au mouvement des dislocations qui s'empilent contre eux.

Effet de la taille des grains

La réduction de la taille des grains des alliages aussi peut conduire à une augmentation de la dureté. En fait, quand on sollicite un polycrystal, le glissement des dislocations a lieu d'abord dans les grains ayant les plans de glissement les plus favorablement orientés par rapport à la contrainte appliqué. Généralement, le franchissement d'un joint de grains est un processus interdit, ce qui bloque les dislocations sur le joint. Les empilements des dislocations sur les joints des grains créent des forces de retour, qui empêchent le glissement d'autres dislocations dans le grain.

Afin de poursuivre la déformation plastique du polycrystal, il faut donc activer des glissements dans des grains moins favorablement orientés, ce qui nécessite des contraintes plus élevées (voir la figure 1.5).

En conséquence, pour un alliage de composition donnée, un durcissement peut être obtenu en augmentant la surface totale des joints de grains, c'est-à-dire en diminuant la taille d des grains. Dans ce cas, la contrainte d'écoulement plastique peut s'exprimer selon la relation $\sigma = \sigma_i + k \cdot d^{-0.5}$, où k est une constante spécifique à chaque matériau [Hall1951].

1.4.2 Mécanismes de durcissement par traitements thermiques

Durcissement par précipitation

Dans la plupart des alliages, une deuxième phase dispersée peut être créée au moyen de traitements thermiques. En général, un premier traitement vise à mettre en solution les éléments d'alliage. Le refroidissement rapide conserve le soluté, en formant une solution solide sursaturée qui forme des précipités, lorsqu'elle est chauffée à une température intermédiaire. Ces précipités, qu'ils soient cohérents ou incohérents avec la phase principale, constituent

des obstacles sur le chemin des dislocations, ce qui augmente la dureté du matériau.

Le franchissement des précipités peut se faire de deux manières : par cisaillement ou par contournement. Dans le premier cas, si le précipité est cohérent, la dislocation peut franchir l'interface précipité-matrice et se propager dans le précipité, donc le durcissement provient de la difficulté à cisailier les interfaces. Pour des précipités incohérents ou plus gros, par contre, la dislocation contourne le précipité et laisse derrière elle une boucle de dislocation autour du précipité (c'est le mécanisme d'Orowan).

En étudiant le durcissement d'un superalliage Co-Ni-Cr par précipitation γ' , [Chaturvedi1976] a pu montrer que pour des précipités de taille inférieure à 2.8 nm, le mécanisme de franchissement est par cisaillement, alors que, pour une la taille supérieure à 5.6 nm, les précipités sont franchis par contournement. Les deux mécanismes sont représentés sur la figure 1.6a.

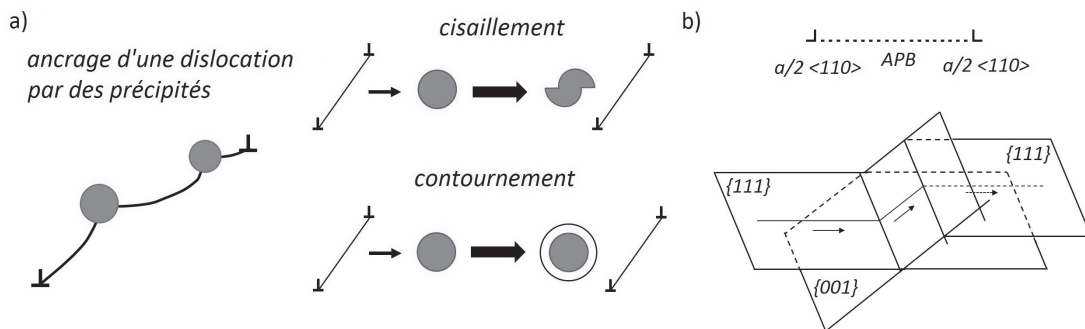


FIGURE 1.6 – a) Les précipités peuvent agir comme des points d'ancrage pour les dislocations. Le franchissement des précipités peut se faire de deux manières : par cisaillement ou par contournement. b) Dans la phase γ' , c'est le mécanisme de Kear-Wilsdorf qui favorise le blocage des dislocations et entraîne le durcissement des superalliages à haute température.

Dans les alliages Co-Ni (Aerex 350, C263, MP159, Inconel 740), le deuxième durcissement est obtenu par la formation d'une phase de précipitation γ' , suite à des traitements thermiques effectués entre 600°C et 900°C [Chung1972, Zhang2001, Samiee2007], où la température dépend, évidemment, de la composition exacte de l'alliage. La formation de la phase γ' dans l'alliage MP159 conduit à une augmentation de la limite d'élasticité, qui passe d'environ 1415 MPa après écrouissage, à presque 1825 MPa après recuit à 660°C pendant 4 heures [Lu2002].

D'autres alliages, comme l'Inconel 718, peuvent être durcis par précipitation d'une phase tétragonale centrée γ'' (Ni_3Nb) obtenue par recuit à 650°C pendant plus que 4 heures [Slama1997]. La formation d'une phase orthorhombique δ pour de plus longs recuits a également été observée par [Azadian2004]. L'alliage Allvac 718Plus présente aussi une précipitation aux joints de grains qui les empêche de migrer [Pickering2012].

Mécanisme de Kear-Wilsdorf

Examinons comment les précipités γ' , qui sont parfaitement cohérents et donc en principe facilement cisailables, peuvent produire un durcissement si important. Il est largement admis que le blocage des dislocations dans les superalliages à l'aide de la phase γ' trouve son origine dans le mécanisme de Kear-Wilsdorf, qui décrit la propension des dislocations à se dissocier par glissement dévié dans les plans cubiques [Pope1984].

En effet, dans les métaux CFC, les plans de glissement de dislocations sont surtout les plans octaédriques (111). Dans une structure $L1_2$, telle que celle des précipités γ' , le vecteur de Burgers d'une dislocation parfaite sur un plan octaédrique est $b = \pm a\langle 110 \rangle$, donc deux fois plus long que dans une structure CFC désordonnée (voir dans la matrice γ). Afin de minimiser leur énergie ($\propto b^2$), ces superdislocations se dissocient le plus fréquemment en deux superpartielles avec vecteur de Burgers $b = \pm a/2\langle 110 \rangle$ qui limitent une paroi d'antiphase APB (anti-phase boundary) correspondant à un défaut d'ordre chimique.

En raison du fait que cette paroi d'antiphase est moins énergétique dans le plan (001), la superpartielle de tête dévie son plan de glissement sur le plan cubique (001) en tirant avec elle aussi l'APB. Cette configuration, dite verrou de Kear-Wilsdorf et schématisée sur la figure 1.6b, favorise le blocage des superpartielles qui entraîne le durcissement des superalliages à haute température [Saada1992, Chiu2003]. Il est important de souligner qu'un tel processus se produit à l'intérieur des précipités γ' .

Durcissement par ségrégation

Dans d'autres alliages à base de cobalt-nickel, le durcissement secondaire n'est pas attribué à la précipitation, mais plutôt à la ségrégation des atomes de soluté sur les fautes d'empilement (mécanisme de Suzuki) [Suzuki1957, Saka1983]. Une faute d'empilement est une irrégularité dans la séquence d'empilement des plans atomiques.

ségrégation sur une faute d'empilement

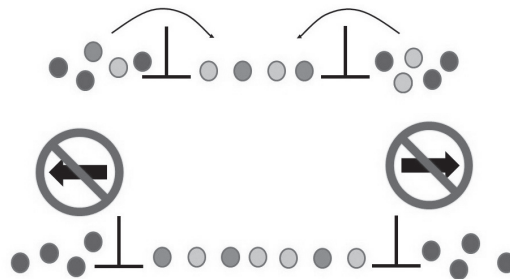


FIGURE 1.7 – La ségrégation de certains éléments d'alliage sur les fautes d'empilement diminue la mobilité des dislocations en baissant l'EFE. Le déplacement des dislocations augmenterait défavorablement l'énergie de la faute d'empilement.

Dans les métaux CFC, la séquence d'empilement normale est ABCABC etc., mais si une faute d'empilement est introduite (dissociation des dislocations parfaites), elle peut présenter une irrégularité dans la séquence d'empilage telle que ABCBCABC, et la structure cristalline CFC devient localement hexagonale compacte. Comme on le voit de manière simplifiée sur la figure 1.7, la largeur d'équilibre est partiellement déterminée par l'énergie de faute d'empilement (EFE) ce qui modifie aussi la capacité d'une dislocation à glisser sur un plan de glissement.

Dans l'alliage MP35N, par exemple, la ségrégation du molybdène et du chrome sur les fautes d'empilement, pendant le traitements thermiques, diminue l'EFE et entraîne un ancrage supplémentaire de la dislocation en durcissant le matériau [Asgari1998, Sorensen2014]. Le déplacement des dislocations se traduirait, en fait, par l'inclusion d'autres éléments qui augmenteraient défavorablement l'énergie de la faute d'empilement.

1.5 Caractéristiques mécaniques

Les superalliages sont une famille d'alliages particulièrement importante du fait de ses applications en conditions extrêmes, notamment dans la réalisation de composants chauds des turbines à gaz aéronautiques et industrielles, ainsi que dans l'industrie automobile.

Afin de pouvoir limiter les déformations, et donc être en mesure de supporter une charge instantanée élevée tel que la survitesse d'un disque de turbine, ces pièces doivent avoir une élasticité la plus élevée possible, ainsi qu'une bonne tenue au fluage pour limiter les déformations viscoplastiques sous l'effet d'une contrainte moyenne élevée. Il n'en est pas de même pour la tenue en fatigue mécanique ou thermique, qui correspondent soit à des vibrations pour la fatigue haute fréquence, soit à des répétitions cycliques des contraintes (démarrages et arrêts), pour lesquelles interviennent également les autres caractéristiques du cycle et la corrosion.

Toutefois, en prévision du domaine d'utilisation, le choix des éléments constitutifs d'un superalliage et les conditions de traitement doivent tenir compte aussi des caractéristiques associées : ainsi, une limite élastique très élevée risque de correspondre à une faible ténacité, tandis qu'une structure à gros grains améliore la tenue au fluage mais diminue la tenue en fatigue.

1.6 Applications

Le domaine d'application des superalliages ne se limite pas à l'industrie aéronautique : leurs excellentes propriétés mécaniques sont également bénéfiques dans d'autres domaines plus proches de nous.

Dans l'industrie automobile, les rapports de fonctionnement théoriques air-carburant dans le

moteur sont conçus pour optimiser les performances et la consommation. Cependant, les conditions théoriques sont rarement remplies en raison des températures d'échappement élevées dans les moteurs à essence. Pour opérer dans la zone idéale avec un rapport air-carburant faible (figure 1.8a), une augmentation de température des gaz d'échappement doit être considérée, et le développement d'un turbocompresseur de qualité supérieure est indispensable pour améliorer les performances.

La grande stabilité de la phase durcissante γ' (encore performante après 24 heures à 1100°C) dans les superalliages à base nickel et à base cobalt MAR-M247 et TM-321 a été exploitée par le constructeur japonais Mazda pour la construction de turbocompresseurs à haute température des modèles RX-7. [Yoritaka1986] montre que cette stabilité, ainsi que la suppression des joints de grains, prolonge la durée de vie opérationnelle des aubes de turbines. En 1986, la Mazda FC3S modèle RX-7, équipée d'un de ces turbocompresseurs à haute température, a achevé le record de vitesse dans la catégorie GT-C en atteignant 238.442 miles/h sur le lac Bonneville, Utah (figure 1.8b).

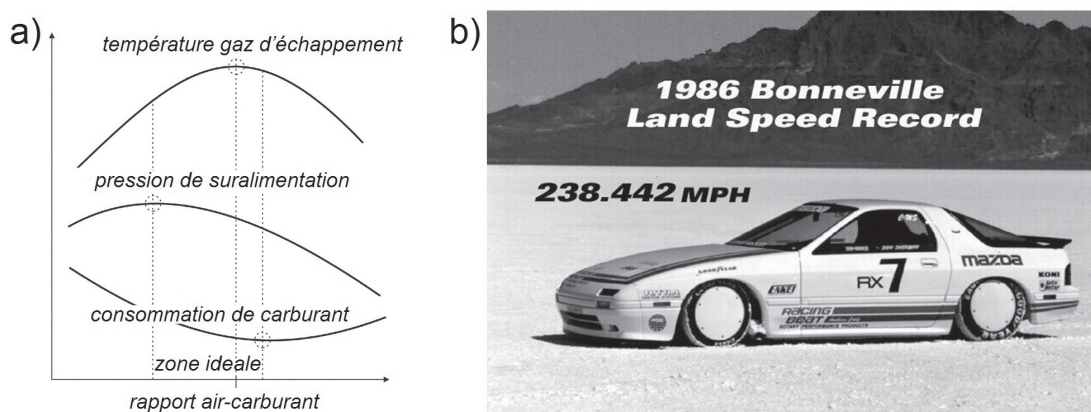


FIGURE 1.8 – a) Relations fondamentales entre pression de suralimentation, consommation de carburant, température des gaz d'échappement et rapport air-carburant pour un turbocompresseur. b) Lors de l'événement "Bonneville Speed Week 1986", la Mazda FC3S modèle RX7 a fait enregistrer une vitesse de 238.442 miles/h, (environ 383 km/h).

Plus récemment, les voitures Ford dotées des moteurs EcoBoost 2.0 sont un autre exemple de superalliages appliqués à l'industrie automobile. En effet, le superalliage nickel-cobalt-tungstène MAR M246 utilisé dans ces moteurs est le même utilisé dans les pompes à carburant du Space Shuttle. Le constructeur américain a révélé que l'utilisation de ce matériau permet au turbocompresseur d'avoir une durée de vie opérationnelle plus longue [Ford2012]. Les turbocompresseurs fabriqués à partir de ce superalliage peuvent fonctionner à des températures allant jusqu'à 1050°C, ce qui a permis à Ford d'augmenter la puissance des moteurs de la 2.0-litre de 240 CV à 270 CV. Les autres versions EcoBoost qui n'utilisent pas ce superalliage, sont équipées d'un turbocompresseur qui est fonctionnel à des températures allant jusqu'à 970°C.

Les matériaux de l'aviation, tels que les superalliages, sont aussi devenus d'excellents matériaux cliniques en raison de leurs admirables propriétés en termes de masse légère, haute résistance, résistance à la fatigue, résistance à la chaleur, haute fiabilité et biocompatibilité et donc, ils sont largement appliqués dans les implants chirurgicaux.

En odontologie, des superalliages Ni-Cr sont utilisés à partir des années 60 dans les restaurations prothétiques fixées, unitaires ou plures. Des superalliages cobalt-chrome sont utilisés pour les châssis métalliques de prothèses amovibles partielles et en orthopédie dentofaciale, en raison de leur excellente rigidité à faible épaisseur et de leur bonne tolérance biologique. Entre les autres superalliages, le Phynox peut atteindre une résistance mécanique supérieure à 2600 MPa après durcissement. Il est amagnétique, extrêmement résistant à la corrosion et à la chaleur (jusqu'à 400°C), et la combinaison de son module d'élasticité très élevé (220 GPa) avec une limite élastique pouvant dépasser 1800 MPa en fait un matériau idéal pour les implants chirurgicaux [Clerc1997].

2 Matériaux et techniques expérimentales

L'étude de l'évolution microstructurale d'un superalliage Co-Ni-Cr a été menée, au cours de différents traitements thermomécaniques, à l'aide de diverses méthodes expérimentales telles que la spectroscopie mécanique et le pouvoir thermoélectrique (PTE). Afin de lier les résultats obtenus à des observations directes, des techniques d'imagerie telles que la microscopie électronique en transmission (MET) et des analyses en sonde atomique tomographique (SAT) ont également été mises en œuvre, tandis que l'influence sur les propriétés mécaniques a été suivie à l'aide de la dureté Vickers et des essais de flexion à trois points.

Ce chapitre, concernant les matériaux utilisés et les techniques expérimentales, consiste en trois parties. Dans une première partie, nous trouvons une brève description du matériau étudié. Les principes généraux des techniques employées sont traités dans la seconde partie, tandis que la stratégie expérimentale suivie au cours de la thèse est présentée dans la dernière partie.

2.1 L'alliage étudié

2.1.1 Composition et microstructure

Le matériau examiné au cours de cette thèse est un superalliage multiphasés à haute limite élastique à base de cobalt, nickel et chrome (Co-Ni-Cr). D'autres éléments d'alliage tels que du fer, du molybdène, du tungstène et du titane sont ajoutés en faibles dosages à la composition de base pour assurer une excellente résistance à la corrosion et à l'oxydation et donner un effet de durcissement structural.

TABLE 2.1 – Composition chimique en % massique de l'alliage utilisé.

Éléments	Co	Ni	Cr	Fe	W	Mo	Ti	Be
sans Be	45-50 %	20-25 %	15-20 %	1-5 %	1-5 %	1-5 %	1-5 %	0 %
avec Be	45-50 %	20-25 %	15-20 %	1-5 %	1-5 %	1-5 %	1-5 %	<1 %

Chapitre 2. Matériaux et techniques expérimentales

Comme nous allons le démontrer par la suite, les propriétés mécaniques de cet alliage peuvent être améliorées grâce à un durcissement par précipitation. La composition de l'alliage étudié est donnée dans le tableau 2.1.

Une deuxième variante de cet alliage est obtenue en ajoutant du béryllium en petites quantités (jusqu'à 1 % de Be) à la composition principale. L'addition du béryllium permet à la variante "avec Be" d'atteindre des valeurs de résistance et de dureté encore plus élevées.

La structure cristalline de cet alliage est cubique à face centrée (cfc) comme montré dans la figure 2.1 obtenue par microscopie électronique à balayage en transmission à haute résolution (HR-STEM).

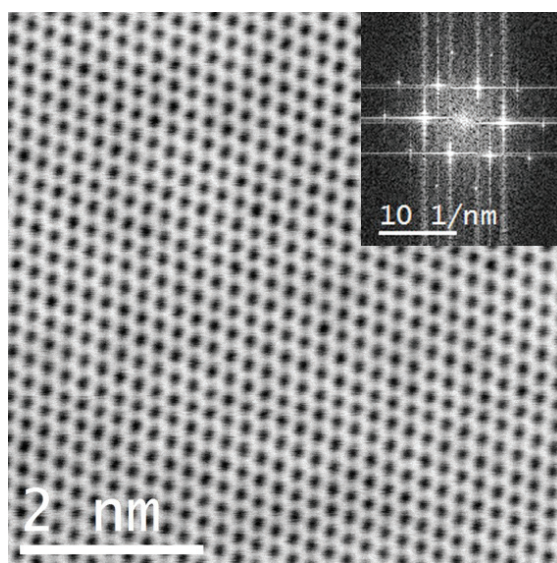


FIGURE 2.1 – Vue au microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) d'une région de l'alliage correspondant à la matrice. Le diffractogramme révèle l'organisation des atomes sous forme d'une structure cfc.

2.1.2 Préparation des échantillons et traitements thermomécaniques

La matière de départ, dans la suite indiquée AR (as received), est fournie dans les deux variantes (sans et avec Be) sous forme de fils de diamètre 1.85 mm obtenus par tréfilage à partir d'un diamètre de 2.6 mm. Dans cet état, les grains sont évidemment allongés selon la direction d'extrusion avec une taille moyenne d'environ 20 μm et un facteur de forme compris entre 0.2 et 0.4.

Pour homogénéiser et maîtriser l'état initial de la microstructure, un premier traitement thermique de mise en solution est accompli au moyen d'un recuit à 1200°C pendant 5 minutes sous argon, suivi par une trempe à l'eau. Les échantillons issus de cet état initial seront appelés ST (solution treated). Dans cet état pleinement recristallisé, les grains ne montrent plus de

texture préférentielle, tandis que leur taille moyenne s'est agrandie à environ 250 μm .

Au cas où une oxydation excessive se produirait à la surface des échantillons, ceux-ci sont décalaminés au papier de verre, puis décapés chimiquement à l'aide d'une solution aqueuse à 55°C et à 25 % vol. acide sulfurique, à laquelle on ajoute 5 % vol. d'eau oxygénée.

La figure 2.2 montre des images de métallographie obtenues sur des échantillons dans les états AR et ST. Pour mettre en évidence les grains, les échantillons ont d'abord été polis miroir, puis attaqués chimiquement avec une solution HCl - eau oxygénée. Des échantillons sous la forme de fils à plus faible diamètre ont été réalisés par réductions successives du diamètre en utilisant une tréfileuse.

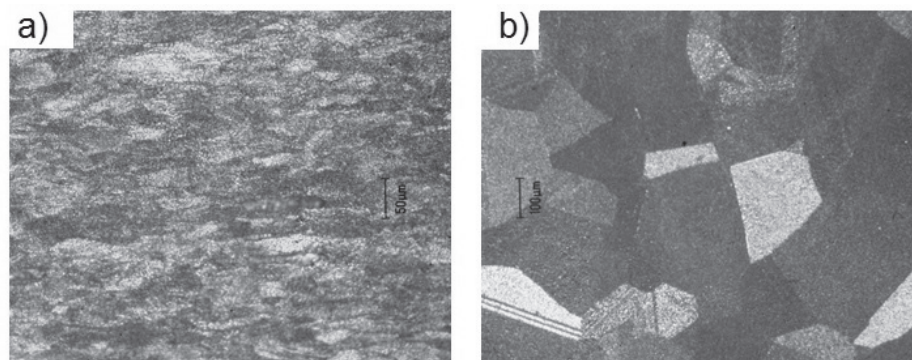


FIGURE 2.2 – Images de métallographie sur des échantillons AR et ST polis et attaqués chimiquement. a) Structure à grains fins et allongés selon la direction d'extrusion pour l'échantillon AR. b) La mise en solution (ST) à 1200°C annule la texture de tréfilage et on obtient un matériau globalement isotrope avec une taille de grains d'environ 250 μm .

Des échantillons sous la forme de lames ont également été réalisés par laminage à froid. Après la mise en solution, les fils sont laminés à une vitesse d'environ 4 cm/s. Pour obtenir différents taux de déformation, la distance entre les rouleaux du laminoir est réduite à chaque passage d'un écart entre 200 et 400 micromètres, selon le taux de déformation désiré. Dans la suite de ce texte, ce tel type d'échantillon sera nommé CW (cold-worked).

Les échantillons AR, ST et CW préparés comme décrit auparavant sont ensuite soumis à des traitements thermiques pour étudier l'évolution de la microstructure.

Des recuits successifs de température croissante sont réalisés sur un même échantillon pendant 20 minutes ou 2 heures. À chaque température, l'échantillon est introduit directement dans le four qui a été prechauffé, et la plage de température étudiée s'étend de 250°C à 1000°C. Pour fixer la microstructure du matériau à la température du dernier recuit, l'échantillon est trempé à l'eau après chaque traitement thermique.

Des mesures de pouvoir thermoélectrique (PTE) et de dureté Vickers sont effectuées à température ambiante avant de réaliser le recuit suivant. Cette stratégie de mesure est esquissée

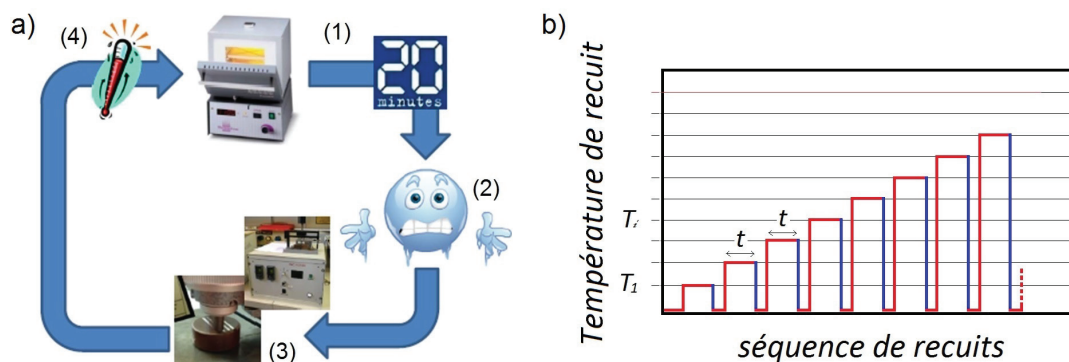


FIGURE 2.3 – a) Représentation schématique de la stratégie de mesure constituée de quatre étapes : (1) Traitement thermique à température donnée pendant 20 minutes ou 2 heures ; (2) Trempe à l'eau pour fixer la microstructure ; (3) Caractérisation par PTE ou dureté conduite à l'ambiante ; (4) Incrément de la température de recuit. b) Présentation des cycles thermiques, avec rouge pour le chauffage et bleu pour le refroidissement

dans la figure 2.3a. Dans la présentation des cycles thermiques, on utilisera toujours la même convention de la figure 2.3b, avec rouge pour le chauffage et bleu pour le refroidissement.

2.2 Techniques de caractérisation

En combinant le durcissement par laminage et par traitement thermique, il est possible de donner à l'alliage les propriétés désirées. En particulier, comme discuté ci-après, il est possible d'augmenter le module et la limite élastique de l'alliage en augmentant sa dureté par écrouissage et par durcissement structural. L'influence des traitements thermomécaniques sur la microstructure et les propriétés mécaniques du matériau de base a été évaluée à l'aide de diverses techniques expérimentales.

2.2.1 Spectroscopie mécanique (SM)

La spectroscopie mécanique (SM) permet d'étudier la réponse dynamique d'un échantillon soumis à une contrainte périodique. Dans toutes les structures cristallines, des défauts sont toujours présents. La spectroscopie mécanique permet de mesurer la mobilité de défauts du réseau cristallin, tels que les défauts ponctuels, les dislocations et les joints de grains, en étudiant les propriétés viscoélastiques d'un matériau en fonction de la température ou en fonction de la fréquence de sollicitation.

En effet, si l'on soumet un matériau à des oscillations périodiques, le mouvement des défauts cristallins produit un amortissement des vibrations, et une partie de l'énergie mécanique est convertie en chaleur [Francois1992a]. Quand les défauts de structure cristalline bougent sous l'action d'une contrainte, ils dissipent de l'énergie. Il est possible de montrer que cet amortissement, quantifié par le facteur de perte mécanique Q^{-1} , aussi appelé frottement

intérieur, est décrit par :

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W} \quad (2.1)$$

où ΔW est l'énergie dissipée sous forme de chaleur dans l'échantillon au cours d'un cycle de déformation, et W est l'énergie élastique maximale fournie au cours d'un cycle [DeBatist1972].

Phénoménologie de l'anélasticité

Lorsqu'un matériau réel est soumis à une contrainte σ , il subit une déformation ϵ qui peut être classée comme comportement élastique ou comportement plastique [Francois1992b].

La déformation élastique dépend linéairement de la contrainte et elle est instantanée et réversible. Cela signifie que l'éprouvette retrouve sa forme d'origine après avoir été déformée. Dans ce cas, la relation entre contrainte et déformation à chaque instant t est décrite par la loi de Hooke :

$$\sigma(t) = E\epsilon(t) \quad (2.2)$$

$$\epsilon(t) = J\sigma(t) \quad (2.3)$$

où E et $J = E^{-1}$ sont respectivement le module élastique et la complaisance du matériau.

Au contraire, la déformation plastique, souvent non-linéaire, se manifeste par l'apparition de déformations irréversibles (permanentes), qui se produisent lorsque la charge dépasse un seuil de plasticité (limite élastique), par un réarrangement définitif de la position relative des éléments constitutifs du matériau.

Pour des sollicitations inférieures à la limite d'élasticité du matériau, on peut encore définir une troisième catégorie de déformation, dite anélastique, en ôtant le critère de déformation instantanée et de linéarité. Comme pour l'élasticité, l'anélasticité est totalement réversible, bien qu'il montre une courbe hystéretique avec la contrainte. Toutefois, la déformation anélastique nécessite un certain temps de relaxation τ pour atteindre l'équilibre [Nowick1972].

L'anélasticité, qui est liée à la présence et à la mobilité de défauts structuraux, est donc à la base de la spectroscopie mécanique. D'un point de vue microscopique, la déformation anélastique peut être interprétée par le mouvement de défauts de structure du matériau qui se déplacent d'une position d'équilibre à contrainte nulle à une nouvelle position d'équilibre à contrainte non-nulle. Lorsque la contrainte est relâchée, les défauts reviennent à leur position initiale et le solide retrouve sa forme d'origine. La réponse temporelle d'un solide anélastique soumis à une contrainte statique est illustrée sur la figure 2.4.

Au final, la relaxation anélastique n'est autre que l'évolution du solide d'un état d'équilibre à un autre, et par la suite on traitera le cas d'un solide anélastique idéal qui ne présente pas de plasticité. Dans un tel cas, on constate que la déformation totale ϵ_{tot} est la somme d'une

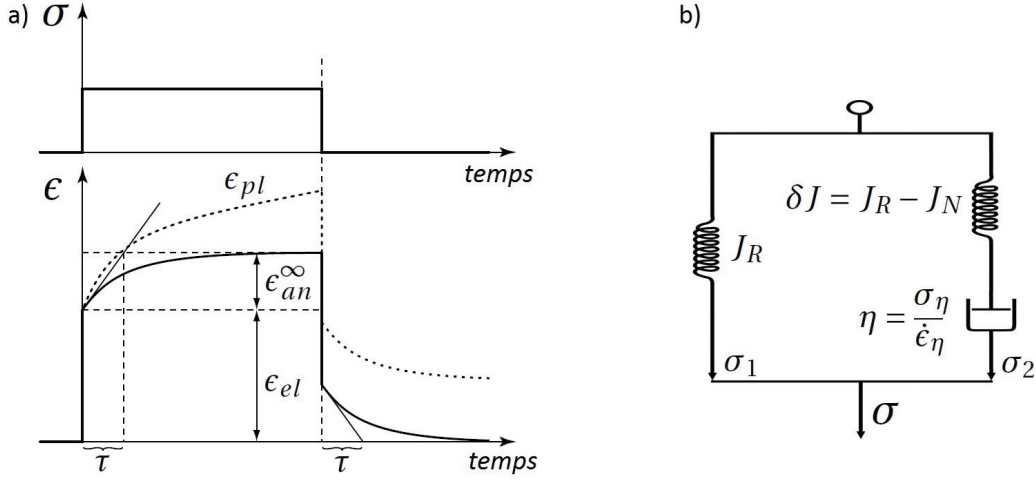


FIGURE 2.4 – a) Réponse temporelle d'un solide anélastique soumis à une contrainte statique. La contrainte appliquée au temps $t = 0$ implique une déformation élastique instantanée et une déformation anélastique qui dépend du temps. b) Modèle rhéologique du solide anélastique idéal.

déformation élastique instantanée ϵ_{el} , à laquelle se superpose une déformation anélastique qui ϵ_{an} va évoluer vers une valeur d'équilibre ϵ_{an}^∞ :

$$\epsilon_{tot} = \epsilon_{el} + \epsilon_{an}^\infty \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (2.4)$$

Pour des sollicitations suffisamment faibles (au-dessous de la limite d'élasticité du matériau), il est alors possible de définir les modules élastiques et les complaisances E_N , J_N , et E_R , J_R , respectivement pour les états non-relaxé et relaxé de la déformation. Lorsque l'équilibre est atteint, on peut écrire la déformation totale comme suit :

$$\epsilon_{el} = J_N \sigma = \frac{\sigma}{E_N} \quad (2.5)$$

$$\epsilon_{tot} = \epsilon_{el} + \epsilon_{an}^\infty = J_N \sigma + \epsilon_{an}^\infty = J_R \sigma = \frac{\sigma}{E_R} \quad (2.6)$$

L'intensité de la relaxation Δ est alors définie par :

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{\epsilon_{an}^\infty}{\epsilon_{el}} = \frac{J_R - J_N}{J_N} = \frac{\delta J}{J_N} \\ &= \frac{E_N - E_R}{E_R} = \frac{\delta E}{E_R} \end{aligned} \quad (2.7)$$

La relaxation anélastique peut donc être décrite par les deux paramètres Δ (intensité de la relaxation) et τ (temps de relaxation). En première approximation, on peut considérer ces deux paramètres liés respectivement à la densité de défauts structuraux relaxants et à leur mobilité.

Le comportement anélastique est souvent décrit par un modèle rhéologique comme celui représenté dans la figure 2.4b. Il est composé d'un ressort de complaisance J_R associé en parallèle avec un ressort de complaisance $\delta J = J_R - J_N$ et un piston de viscosité $\eta = \sigma_\eta / \dot{\epsilon}_\eta$ eux-mêmes en série. La partie élastique de la déformation est contrôlée par les deux ressorts qui se déforment instantanément dès qu'une contrainte est appliquée. Puis, l'amortisseur linéaire se déforme jusqu'à ce que la contrainte totale σ soit transmise entièrement au ressort de complaisance J_R , traduisant le comportement anélastique du solide.

En posant $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ et $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2$, où les indices 1 et 2 correspondent aux deux branches du modèle rhéologique [Couteau2004], et en tenant compte de (2.6) on obtient que l'équation régissant la dynamique d'un solide anélastique idéal est l'équation différentielle :

$$\epsilon + \tau \dot{\epsilon} = J_R \sigma + \tau J_N \dot{\sigma} \quad (2.8)$$

où $\tau = \eta(J_R - J_N) = \eta \delta J$ est le temps de relaxation pour une contrainte fixe.

Nous avons vu jusqu'ici un exemple de déformation statique tel qu'un essai de traction à vitesse de déformation constante. Dans la pratique expérimentale, la partie anélastique de la déformation ϵ_{an} est très faible par rapport à sa contrepartie élastique ($\epsilon_{an} \ll \epsilon_{el}$). Par conséquent, il est avantageux d'utiliser des méthodes dynamiques [Nowick1972a, Couteau2004, Martin2009].

Dans le cadre d'un essai dynamique, l'échantillon est sollicité par l'application d'une contrainte périodique de très faible amplitude de manière à rester dans le domaine anélastique (déformation entre 10^{-6} et 10^{-4}). L'équation (2.8) à coefficients indépendants du temps implique que la déformation résultante est elle aussi périodique, avec la même fréquence angulaire ω que la contrainte, mais décalée d'un certain déphasage ϕ :

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (2.9)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 e^{i(\omega t - \phi)} \quad (2.10)$$

Le déphasage ϕ , appelé aussi angle de pertes mécaniques, est lié au frottement intérieure Q^{-1} par la relation $Q^{-1} = \tan(\phi)$.

En introduisant les deux expressions (2.9) et (2.10) dans l'équation (2.8), on obtient :

$$\epsilon = \left[J_N + \frac{J_R - J_N}{1 + \omega^2 \tau^2} - i \frac{(J_R - J_N) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \cdot \sigma \quad (2.11)$$

En définissant la complaisance complexe $J^*(\omega)$, la relation entre la contrainte et la déformation (2.11) peut s'écrire :

$$\epsilon = J^*(\omega) \sigma = (J_1(\omega) - i J_2(\omega)) \cdot \sigma \quad (2.12)$$

où $J_1(\omega)$ et $J_2(\omega)$ sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la complaisance

complexe $J^*(\omega) = J_1(\omega) - iJ_2(\omega)$:

$$J_1(\omega) = J_N + \frac{\delta J}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.13)$$

$$J_2(\omega) = \frac{\delta J \cdot \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.14)$$

La relation (2.12) peut être représentée dans le plan complexe par un vecteur tournant à une fréquence angulaire ω (cf. figure 2.5).

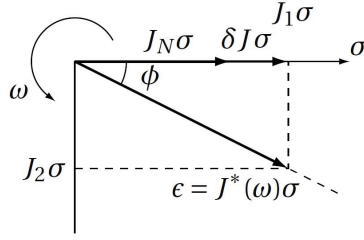


FIGURE 2.5 – Représentation vectorielle dans le plan complexe du déphasage ϕ entre la contrainte et la déformation.

Des formules analogues peuvent être écrites pour le module dynamique, en utilisant le fait que le module complexe $E^* = E_1 + iE_2$ est l'inverse de la complaisance complexe J^* . Les parties réelle et imaginaire du module dynamique sont donc :

$$E_1 = E_R + \delta E \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} = E_N - \frac{\delta E}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.15)$$

$$E_2 = \delta E \frac{\omega \tau \epsilon}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.16)$$

où τ_ϵ est le temps de relaxation à déformation constant.

En accord avec le diagramme vectoriel de la figure 2.5, on peut calculer la tangente de l'angle ϕ entre la contrainte σ et la déformation ϵ :

$$\tan(\phi) = \frac{J_2}{J_1} = \delta J \frac{\omega \tau}{J_R + J_N \omega^2 \tau^2} \quad (2.17)$$

$$\tan(\phi) = \frac{E_2}{E_1} = \delta E \frac{\omega \tau \epsilon}{E_R + E_N \omega^2 \tau_\epsilon^2} \quad (2.18)$$

Dans le cas où $\Delta \ll 1$, les expressions (2.17) et (2.18), ainsi que celles de (2.13) à (2.16) pour la variation de la complaisance (ou du module) dynamique, peuvent être écrites en fonction de l'intensité de relaxation Δ (2.7) :

$$\tan(\phi) \approx \phi \approx \Delta \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.19)$$

$$\frac{\delta J}{J} = \frac{\delta E}{E} \approx \frac{\Delta}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.20)$$

Les équations (2.19) et (2.20) correspondent aux formules de Debye, introduites pour la première fois par le physicien néerlandais Peter Debye dans la théorie sur les phénomènes de relaxation diélectrique [Debye1954, Nowick1972]. Les courbes équivalentes à l'évolution de ces équations sont tracées en fonction de $\omega\tau$ sur la figure 2.6.

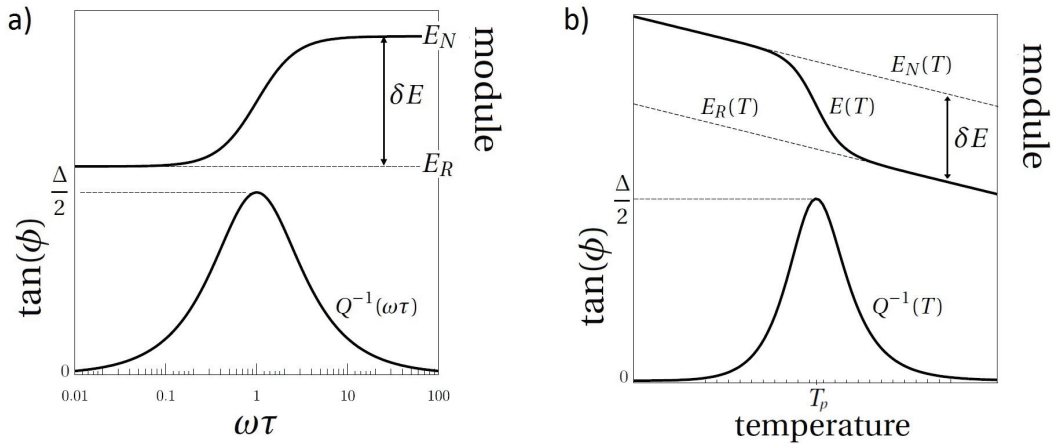


FIGURE 2.6 – a) Evolution isotherme du frottement intérieur et du module élastique dynamique en fonction de la fréquence, tracées par rapport à $\omega\tau$. b) Evolution du frottement intérieur et du module élastique dynamique en fonction de la température T à fréquence constante. Dans les deux cas, l'amortissement est maximum pour une fréquence (ou une température) satisfaisant la condition $\omega\tau = 1$. Cette condition correspond à un pic de relaxation associé à une variation de module.

Ces courbes mettent en évidence un pic de relaxation pour $\omega\tau = 1$, correspondant à un maximum d'amortissement, associé à une variation de module appelée défaut de module. La hauteur du pic est déterminée par le paramètre Δ , tandis que sa position est donnée par ω_p (où $\omega_p\tau = 1$). L'interprétation de ces courbes pose sur le fait que les phénomènes de relaxations sont caractérisés par une constante de temps, qui détermine l'ordre de grandeur du temps au bout duquel le nouvel équilibre est atteint.

Lorsque l'échantillon est perturbé à très faible fréquence ($\omega\tau \ll 1$), ce nouvel équilibre est toujours atteint, donc la réponse est en phase avec l'excitation. L'échantillon est dans l'état relaxé. Dès que la fréquence d'excitation augmente, la réponse commencera à être en retard de phase avec la perturbation à cause de l'inertie liée à son temps de relaxation, jusqu'au maximum de déphasage (donc d'amortissement) pour $\omega\tau = 1$. Ensuite, pour des fréquences telles que $\omega\tau \gg 1$, le processus de relaxation ne s'active pas. L'échantillon est donc dans l'état non-relaxé et seule la réponse élastique de l'échantillon subsiste.

Finalement, dans un matériau réel, plusieurs mécanismes de relaxation peuvent être en jeu et l'amortissement peut ainsi présenter plusieurs pics, chacun correspondant à un mécanisme de relaxation. Dans les spectres obtenus à haute température, ces pics sont souvent superposés

sur un fond exponentielle qui peut être décrit par l'équation :

$$\tan(\phi) = \frac{K}{(2\pi f)^n} \cdot \exp\left(-\frac{nH_{bg}}{k_b T}\right) \quad (2.21)$$

avec f la fréquence d'excitation, H_{bg} l'énergie d'activation, K l'intensité et n le facteur d'élargissement [Schoeck1964].

On vient de voir comment une mesure effectuée en fonction de la fréquence angulaire ω avec τ constant, permet d'obtenir les paramètres de la relaxation. Or, dans le cas où le mécanisme responsable est thermiquement activé, on peut montrer que le temps de relaxation varie avec la température T . Le temps de relaxation τ suit alors une loi d'Arrhenius :

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{H_{act}}{kT}\right) \quad (2.22)$$

où H_{act} est l'énergie d'activation du phénomène, k la constante de Boltzmann et τ_0 un temps de relaxation limite qui caractérise le mécanisme microscopique responsable de la relaxation.

Si on considère l'énergie d'activation comme l'amplitude de la barrière énergétique entre deux configurations, cette dernière équation (2.22) donne la probabilité (ou la fréquence $1/\tau$) que le mécanisme relaxant ait l'énergie thermique nécessaire pour dépasser telle énergie d'activation pour pouvoir relaxer. Dans ce cas, le pic de relaxation peut être observé non seulement au cours d'un balayage en fréquence, mais aussi en effectuant des mesures en fonction de la température à une fréquence angulaire ω_p constante. Lors du chauffage, le temps de relaxation τ diminue et une chute de module se produit conjointement au pic (cf. figure 2.6b). Le maximum du pic se trouvera alors à une température T_p définie par :

$$\omega\tau_0 \cdot \exp\left(\frac{H_{act}}{kT_p}\right) = 1 \quad (2.23)$$

La mesure de T_p (ou ω_p) à différentes fréquences (ou températures) permet de calculer les paramètres d'activation H_{act} et τ_0 à l'aide d'un diagramme d'Arrhenius en traçant $\ln(\omega)$ en fonction de $1/T_p$. Il en résultera une droite de pente H_{act}/k et d'ordonnée à l'origine $-\ln(\tau_0)$.

Il existe donc deux manières de conduire des expériences de spectroscopie mécanique : en condition isotherme, en faisant varier la fréquence ; ou à fréquence constante, en faisant varier la température. Finalement, la mesure du frottement intérieur en fonction de la température, ainsi que de la fréquence, donne un "spectre" caractéristique des divers mécanismes dissipatifs dans le matériau. Par exemple, l'apparition d'un pic dans le spectre est le signe de la présence d'un mécanisme de relaxation dû au mouvement de défauts ponctuels [Snoek1941, Zener1947], de dislocations [Granato1956, Riviere1981, No1989], de joints de grains [Ke1947, Maier2012], etc.. L'influence de tels mécanismes sur les propriétés mécaniques du matériau peuvent être déduites de la mesure de son module dynamique.

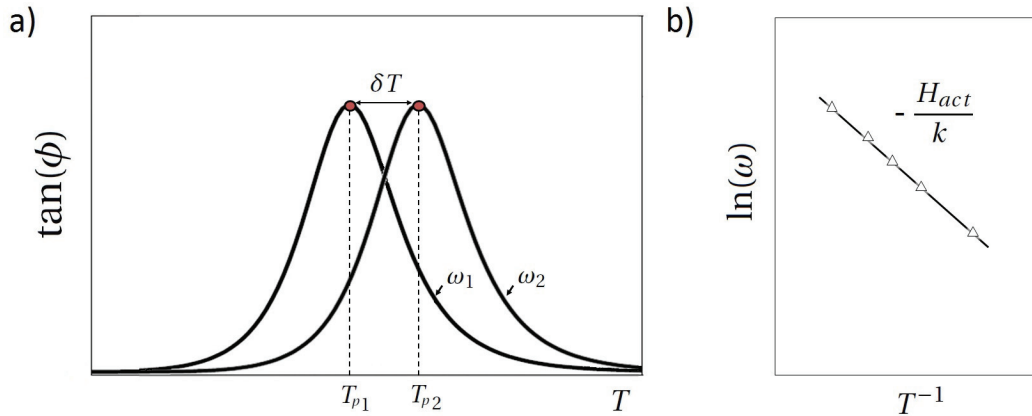


FIGURE 2.7 – a) Evolution du frottement intérieur en fonction de la température T obtenue à deux fréquences différentes $\omega_2 > \omega_1$. On remarque que la température du pic augmente avec la fréquence de mesure. L'énergie d'activation du processus de relaxation peut être estimée à partir du décalage en température δT . b) Diagramme d'Arrhenius obtenu en traçant $\ln(\omega)$ en fonction de $1/T_p$ (cf. 2.23). L'énergie d'activation est donnée par la pente $-H_{act}/k$.

Méthodes de mesure de l'amortissement : oscillations libres et forcées

Les mesures de spectroscopie mécanique peuvent être réalisées en mode libre ou forcé. Les deux méthodes de mesure sont présentées sur la figure 2.8.

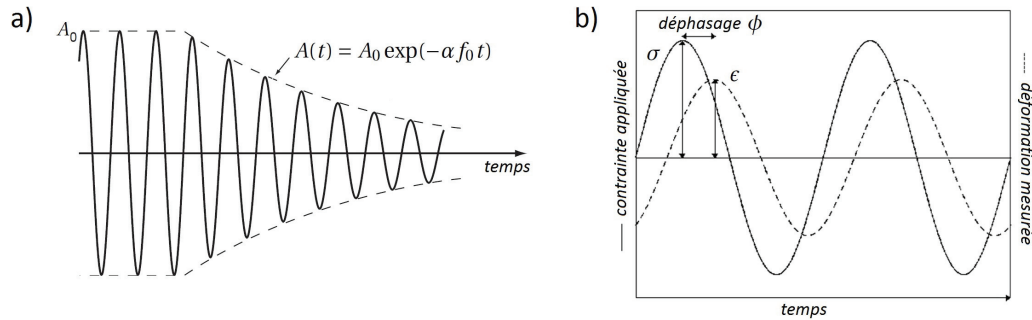


FIGURE 2.8 – a) Evolution des oscillations libres après suppression de l'excitation. Le frottement intérieur (FI) est déterminé à partir du décroissement logarithmique situé entre deux phases d'excitation. b) En mode forcé, le FI est calculé à partir du déphasage entre les signaux d'excitation et de réponse.

Dans le premier cas, mode libre, les oscillations ont lieu à la fréquence propre du système comprenant l'échantillon, et le module dynamique est donc proportionnel au carré de la fréquence de mesure. Après avoir stimulé les oscillations à l'amplitude requise, le dispositif enregistre leur décroissance exponentielle. Le frottement intérieur est lié au décroissement

logarithmique selon :

$$Q^{-1} \cong \frac{1}{\pi} \cdot \ln \left(\frac{A_i}{A_{i+1}} \right) \quad (2.24)$$

où A_i et A_{i+1} sont les amplitudes de deux oscillations successives. Cette méthode de mesure ne permet pas de faire de balayage en fréquence sauf, évidemment, en changeant manuellement la fréquence propre du système à chaque mesure (en changeant le module d'inertie). Cependant, la résolution est généralement meilleure qu'en mode forcé.

En mode forcé, par contre, l'échantillon est soumis à une force périodique. Nous avons déjà vu qu'à cause du comportement anélastique de l'échantillon, dans ce cas la réponse du système sera un mouvement périodique avec la même fréquence que la sollicitation appliquée, mais déphasé d'un angle de perte ϕ , tel que $Q^{-1} = \tan(\phi)$. L'oscillation du système est comparée au signal d'excitation afin d'obtenir l'angle de perte, tandis que le module est obtenu par le rapport de la contrainte appliquée sur la déformation enregistrée. Ce type de mesure permet de réaliser des balayages en fréquence tout en restant au-dessous de la fréquence de résonance du système.

Dispositifs de mesure : pendule de torsion inversé

Les mesures de frottement intérieur ont été effectuées en oscillations libres et en oscillations forcées sur des pendules de torsion inversés. Le schéma de principe du dispositif est représenté sur la figure 2.9.

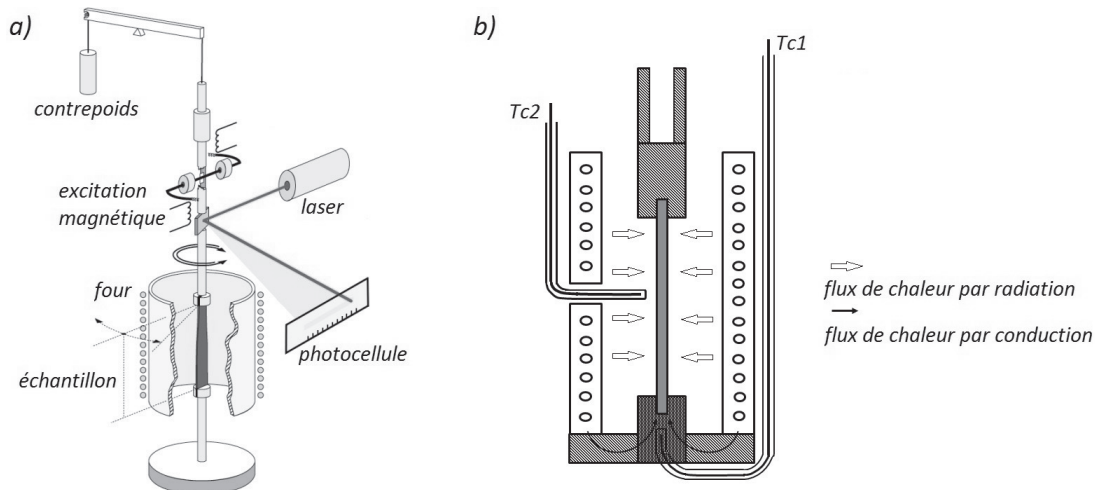


FIGURE 2.9 – Schéma du pendule de torsion inversé. Les oscillations en torsion de l'échantillon se produisent par un système d'excitation magnétique, et sont détectées à l'aide de la réflexion d'un laser.

L'échantillon est maintenu à ses deux extrémités par des pinces réalisés sur mesure, puis fixé à une canne rigide. La partie inférieure est bloquée dans l'installation, alors que la partie

supérieure de la canne est suspendue et reliée à un contrepoids qui assure que l'échantillon n'est pas sous contrainte statique.

Un système d'excitation magnétique, composé de deux bobines et d'un aimant permanent fixé sur la canne rigide, permet d'appliquer un couple au pendule et de produire le mouvement oscillatoire de l'échantillon. L'angle de torsion est détecté à l'aide d'un miroir solidaire de la canne de transmission, réfléchissant un faisceau laser sur une cellule photoélectrique. La photocellule est montée sur un moteur de recentrage pour corriger des éventuelles effets de dérive en torsion de l'échantillon. Un four à résistance, commandé par un régulateur PID, entoure l'échantillon et permet de varier la température entre 290°K et 1200°K.

La mesure de la température de l'échantillon est assurée par un thermocouple de type K (chromel-alumel) à l'intérieur de la pince inférieure (Tc1) et par un deuxième thermocouple de référence à l'intérieur du four à côté de l'échantillon (Tc2) (fig. 2.9). Toute l'installation est placée dans une enceinte à vide dont la pression est maintenue à environ $5 \cdot 10^{-5}$ mbar.

La fréquence propre d'un tel système est donnée par :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{\beta G b h^3}{I l}} \quad (2.25)$$

où h , b et l sont respectivement l'épaisseur, la largeur et la longueur de l'échantillon, G son module de cisaillement, I le moment d'inertie du système et β un coefficient de forme dépendant du rapport b/h [Timoshenko1955].

En mode libre, un balancier avec un système de masses permet de contrôler I , et ainsi de varier la fréquence. Par contre, en mode forcé la fréquence de mesure imposée peut être changée via le générateur d'excitation dans la plage de fonctionnement de l'appareil, mais elle doit être très inférieure à la fréquence propre du système. Le pendule est enfin relié à un ordinateur avec une interface LabView qui permet de commander le système de régulation de la température, les impulsions de courant dans les bobines lors de l'excitation des oscillations en torsion et le moteur de recentrage de la photocellule [Ammann1990].

En mode forcé, le frottement intérieur est obtenu directement par le déphasage entre la contrainte appliquée et la déformation mesurée (cf. équations 2.9 et 2.10). Le signal détecté par la photocellule est analysé par un analyseur de fréquence Solartron Schlumberger 1250 et enregistré par l'ordinateur.

En mode libre, en plus de considérer les maxima des amplitudes d'oscillation (cf. 2.25), le calcul du frottement intérieur est aussi effectué par l'intermédiaire d'une transformée de Fourier permettant de filtrer le signal et de prendre en compte la totalité de la décroissance libre. Les deux valeurs sont enregistrées et ensuite comparées pour assurer une estimation correcte de la mesure.

2.2.2 Le pouvoir thermoélectrique (PTE)

Le pouvoir thermoélectrique (PTE) est une technique expérimentale qui permet de suivre de manière indirecte l'évolution microstructurale des matériaux métalliques ayant lieu au cours de diverses transformations. La sensibilité à la présence de défauts du réseau cristallin tels que les atomes en solution solide, les précipités ou les dislocations, conjointement avec la facilité de mise en œuvre et l'indépendance de la géométrie des échantillons utilisés, rendent cette méthode de mesure très puissante pour la caractérisation des alliages métalliques.

Dans cette partie nous allons présenter brièvement le principe de la mesure, basé sur l'effet Seebeck, ainsi que les différents paramètres microstructuraux influençant le PTE. Pour une approche plus détaillée sur la théorie du PTE, le lecteur est renvoyé aux ouvrages de [Barnard1972], [Blatt1976], et [Pollock1985].

Principe de la mesure : effet Seebeck

Le PTE d'un matériau, quantifié par le coefficient de Seebeck S , est une mesure de la tension thermoélectrique induite en réponse à une différence de température à travers le matériau. Considérons un circuit ouvert tel que celui présenté sur la figure 2.10, composé d'un couple de métaux A (l'échantillon) et B (bloc de référence).

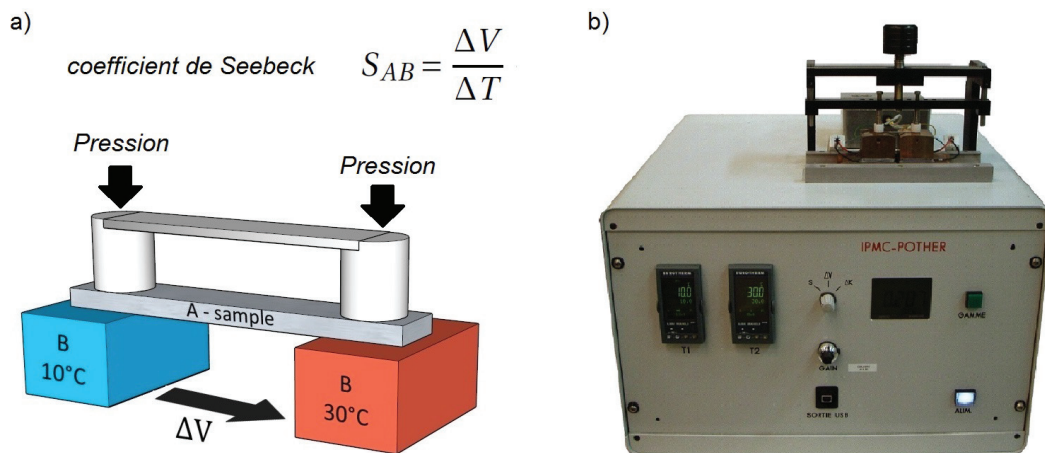


FIGURE 2.10 – a) Principe de la mesure de pouvoir thermoélectrique (PTE) d'un échantillon métallique A par rapport à un bloc de référence en cuivre B en exploitant l'effet Seebeck. b) Appareil de mesure du PTE utilisé. L'échantillon est plaqué sur deux blocs de cuivre maintenus respectivement à 10°C et 30°C.

Lorsqu'un gradient de température ΔT est appliqué aux jonctions, la variation du potentiel chimique des électrons de conduction, produit une tension électrique ΔV . En effet, la diffusion des porteurs de charge (électrons ou lacunes) de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide de l'échantillon détermine une tension thermoélectrique qui s'oppose à la migration d'autres por-

teurs de charge, de manière à atteindre un équilibre dynamique [Barnard1972, Spiegler1983]. Le coefficient de Seebeck (PTE) d'un tel circuit est alors défini par :

$$S_{AB} = S_A^* - S_B^* = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.26)$$

où S_A et S_B sont les pouvoirs thermoélectriques absolus des deux métaux. Le PTE absolu d'un métal pur (S^*) est la somme de deux composantes $S^* = S_d^* + S_g^*$ où :

- S_d^* est la composante du PTE associée à la diffusion des électrons de conduction et varie linéairement avec la température.
- S_g^* est la composante de réseau qui tient compte de l'interaction des phonons avec les électrons. Ce terme est négligeable pour des températures supérieures à la température de Debye du métal.

À température ambiante, les interactions électrons-phonons sont considérées comme négligeables et le PTE est essentiellement dû à la composante diffusionnelle.

Paramètres microstructuraux influençant le PTE

Les changements, même faibles, de composition, de structure et de microstructure des alliages sont généralement accompagnés de variations du coefficient de Seebeck, ce qui rend cette méthode d'analyse très utile dans le suivi des traitements thermiques (le PTE est très sensible aux phénomènes de précipitation ou de mise en ordre). En fait, le coefficient de Seebeck d'un alliage métallique est affecté, à différents niveaux, par tous les défauts de structure qui peuvent perturber les propriétés électriques ou élastiques du matériau et donc produire une variation du PTE [Perez2009] :

$$S^* = S_0^* - \Delta S_{ss} + \Delta S_d + \Delta S_{pp} \quad (2.27)$$

où S_0^* est le PTE du matériau sans défauts, et ΔS_{ss} , ΔS_d et ΔS_{pp} sont les variations du PTE due aux éléments en solution solide (ss), aux dislocations (d) et aux précipités (pp).

Parmi les paramètres influençant le PTE, le plus important est sans doute la sensibilité du coefficient de Seebeck aux atomes en solution solide. La contribution d'éléments i en solution sur la composante d'origine diffusionnelle du PTE est donnée par la loi de Gorter-Nordheim [Nordheim1935] :

$$\rho S = \sum_i \rho_i S_i = \sum_i \alpha_i C_i S_i \quad (2.28)$$

où : $\rho = \rho_0 + \sum \rho_i$ (règle de Mathiessen) est la résistivité de l'alliage, ρ_0 est la résistivité du métal de base pur, ρ_i est l'augmentation de résistivité due à l'élément d'alliage i en solution. Dans les aciers extra-doux, ainsi que dans la martensite, il a été démontré que le pouvoir thermoélectrique dépend linéairement de la teneur en carbone [Borrelly1993, Tkalcec2004].

Chapitre 2. Matériaux et techniques expérimentales

Même les dislocations introduites par écrouissage peuvent avoir un effet non négligeable sur le PTE des métaux. En particulier, une diminution du PTE dans le fer et dans le cuivre a été constatée lors de l'écrouissage, tandis qu'après restauration l'échantillon retrouve son PTE d'avant déformation [Crussard1948, Borrelly1985].

Sur la figure 2.11, l'évolution du PTE de l'alliage Co-Ni-Cr objet de cette thèse, est tracé en fonction du taux de réduction de l'épaisseur. On peut remarquer la diminution du PTE mesuré à température ambiante au cours du laminage à froid introduisant les dislocations.

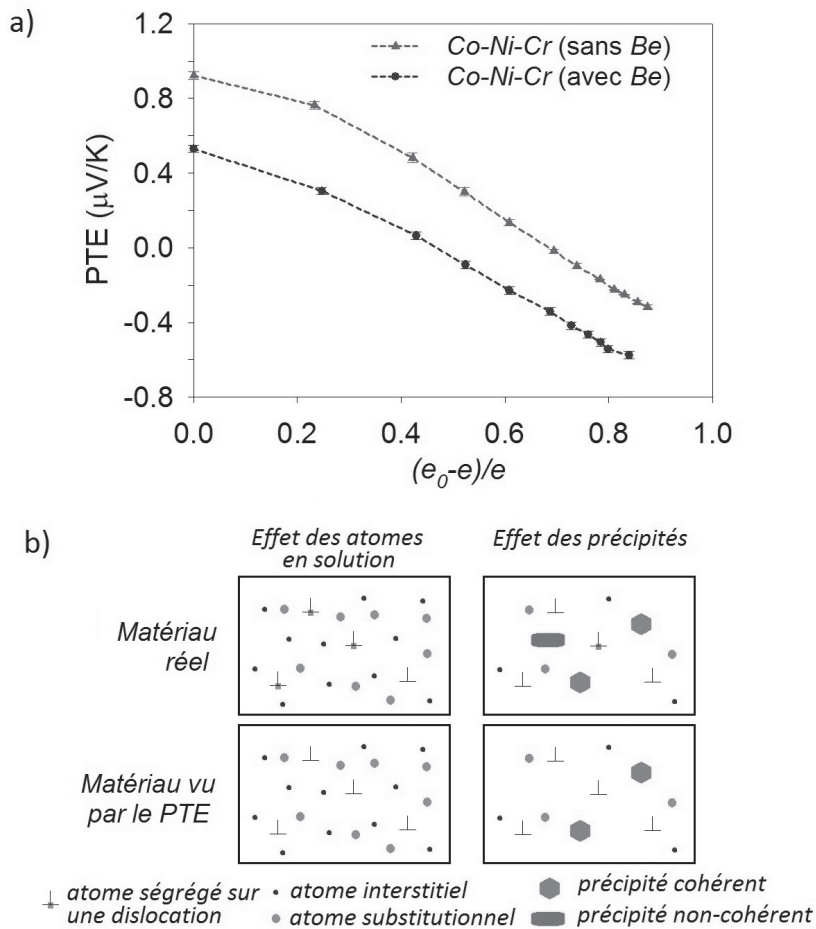


FIGURE 2.11 – a) Évolution du PTE de l'alliage Co-Ni-Cr à 20°C en fonction du taux d'écrouissage à froid. b) Schéma de l'effet des éléments en solution solide et des précipités sur le PTE.

Au cours des phénomènes de précipitation, en plus de l'effet d'épuisement d'éléments d'alliages en solution solide, il faut considérer que les précipités eux-mêmes peuvent avoir un effet sur la valeur du PTE en raison du PTE intrinsèque de la nouvelle phase, de sa fraction volumique et de sa cohérence avec la matrice. Des études expérimentales sur des alliages Al-Cu et Cu-Be ont mis en évidence que les précipités cohérents perturbent for-

tement les contraintes internes de la matrice, en conduisant à une variation directe du PTE [Pelletier1983, Pelletier1984], tandis les précipités incohérents n'ont pas d'influence sur le PTE si leur fraction volumique est faible ($< 10\%$) [Pelletier1977, Pelletier1984].

À partir de l'équation (2.27) on peut résumer les principaux paramètres microstructuraux influençant le PTE de la manière suivante :

- *Nature du matériau* - Elle définit le coefficient de Seebeck de base : S_0^* .
- *Présence de différents phases* - Une précipitation conduit à un appauvrissement des éléments d'alliages en solution solide : $\Delta S_{SS} > 0$; Influence des contraintes internes induites par les nouvelles phases : $\Delta S_{pp_{cohé}} \neq 0$; $\Delta S_{pp_{incohé}} \neq 0$.
- *Défauts structuraux* - La présence de dislocations diminue le coefficient de Seebeck : $\Delta S_d < 0$.
- *Atomes en solution solide* - Les éléments d'alliages en solution solide influencent la composante diffusionnelle : $\Delta S_{SS} < 0$.

Appareil de mesure du PTE

L'appareil utilisé pour la mesure du PTE, montré sur la figure 2.10, a été fabriqué à l'EPFL. Deux blocs conducteurs thermiques en cuivre sont maintenus respectivement aux températures T et $T + \Delta T$ grâce à des thermosondes en platine et à un ensemble de régulation qui commande un module de refroidissement à effet Peltier et une résistance chauffante.

L'échantillon est plaqué à ses extrémités sur les deux blocs, de manière à assurer un très bon contact thermique et électrique, par un système de tiges et ressort avec des pastilles isolantes en téflon. Les mesures de tension sont réalisées directement sur les blocs par des fils de liaison, du même métal que les blocs, reliés à un amplificateur à faible bruit. La mesure de l'écart de température ΔT s'effectue grâce à deux thermocouples placés très près de la zone de serrage de l'échantillon. Le rapport de la tension sur la différence de température (eq. 2.26) donne le PTE du matériau étudié, relatif au cuivre, à la température moyenne $T + \Delta T/2$. Avant de mener la campagne de mesures, l'appareil a été étalonné par rapport au constantan et à l'aluminium.

Les mesures ont été effectuées en maintenant les températures des deux blocs à 10°C pour le bloc froid et 30°C pour le bloc chaud, soit $\Delta T = 20^\circ\text{C}$. Les valeurs du PTE sont relevées après environ 2 minutes, i.e. après stabilisation de la valeur affichée. La surface des échantillons mesurés à température ambiante à la suite de traitement thermique est décalaminée au papier de verre, afin d'avoir une surface propre et dépourvue de possibles couches superficielles d'oxydation.

2.2.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

Dans le but de visualiser les changements microstructuraux de l'alliage étudié dus aux traitements thermiques, notamment les différents stades de précipitation découverts en PTE, des investigations de microscopie électronique en transmission sont mises en œuvre. L'utilisation

Chapitre 2. Matériaux et techniques expérimentales

de la haute résolution permet une observation directe et locale de la structure du matériau à l'échelle atomique [Williams2009].

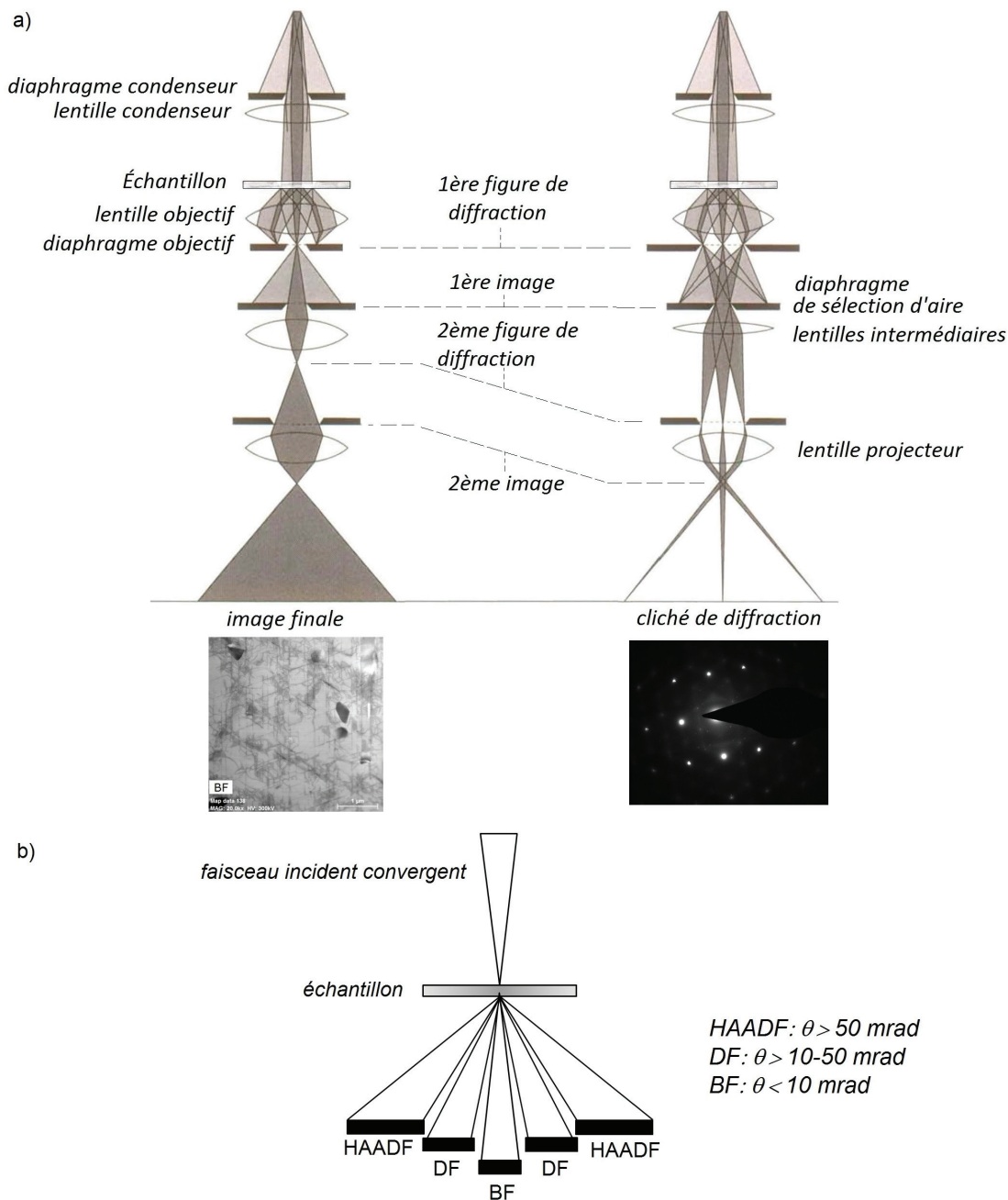


FIGURE 2.12 – a) Schéma des rayons dans le faisceau électronique d'un microscope à transmission pour les mode image et diffraction. b) Schéma des détecteurs d'un microscope à balayage en transmission.

La microscopie électronique en transmission (ou MET) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est "transmis" à travers un échantillon très mince (transparent aux

électrons). Le faisceau d'électrons qui sert de source d'éclairage est généré à l'aide d'un canon à émission de champ constitué d'une pointe de tungstène cristallin. L'extraction des électrons s'effectue en appliquant un champ électrique intense (environ quelques kV et $5 \cdot 10^9$ V/m) sur la pointe. Les électrons sont ensuite accélérés grâce à une différence de potentiel compris entre 60 kV et 300 kV.

Dans leur course vers l'échantillon, les électrons traversent un premier système de focalisation composé généralement par deux lentilles magnétiques et un diaphragme condenseurs, qui permettent de focaliser le faisceau sur l'échantillon. Après avoir interagi avec l'échantillon, le faisceau électronique sortant doit traverser encore un deuxième système de lentilles, y compris la lentille objective susceptible de former une image agrandie dans son plan image et un diagramme de diffraction dans son plan focal.

Un système de lentilles magnétiques et de bobines de balayage au dessus de l'échantillon (colonne électronique) permet au faisceau de balayer la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules analysées par différents détecteurs (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, rayons X).

La figure 2.12a montre les rayons du faisceau électronique pour les deux modes principaux d'observation en MET, c'est-à-dire le images en champ clair ou noir, et la diffraction. Le contraste des images en mode champ clair est formé en n'utilisant que les électrons du faisceau transmis, tandis que les images en champ sombre sont le résultat d'un faisceau d'électrons diffractés. La sélection du faisceau s'effectue à l'aide d'un diaphragme objectif situé sur le premier plan focal. Sur la figure 2.12b sont montrés les détecteurs qui collectent les électrons en fonction de leur angle de déflexion : le détecteurs HAADF (high-angle anular dark field) collecte les électrons déviés à plus de 50 mrad, les détecteurs DF2 et DF4 (dark field) détecte les électrons diffractés entre 10 et 50 mrad, tandis que le BF (bright field) détecte les électrons transmis.

Au cours de cette thèse, nous avons principalement utilisé les microscopes *FEI Titan Themis* et *FEI Tecnai Osiris* faisant partie des installations du Centre Interdisciplinaire de Microscopie Électronique [CIME] à l'EPFL. Les deux microscopes sont aussi équipés d'un détecteur de rayons X pour l'analyse dispersive en énergie (EDX ou EDS).

Préparation des échantillons par électro-polissage

Des échantillons en forme de disques de 3 mm de diamètre, tel que requis par le porte-échantillons du microscope, sont découpés par carottage à partir d'une lame d'épaisseur 0.4 mm. Les disques sont ensuite soumis à différents traitements thermiques, afin d'obtenir les précipités objet de l'investigation. La préparation pour la microscopie a été réalisée en deux étapes [Ayache2010] :

- 1^{ère} étape : polissage mécanique
- 2^{ème} étape : polissage électrolytique

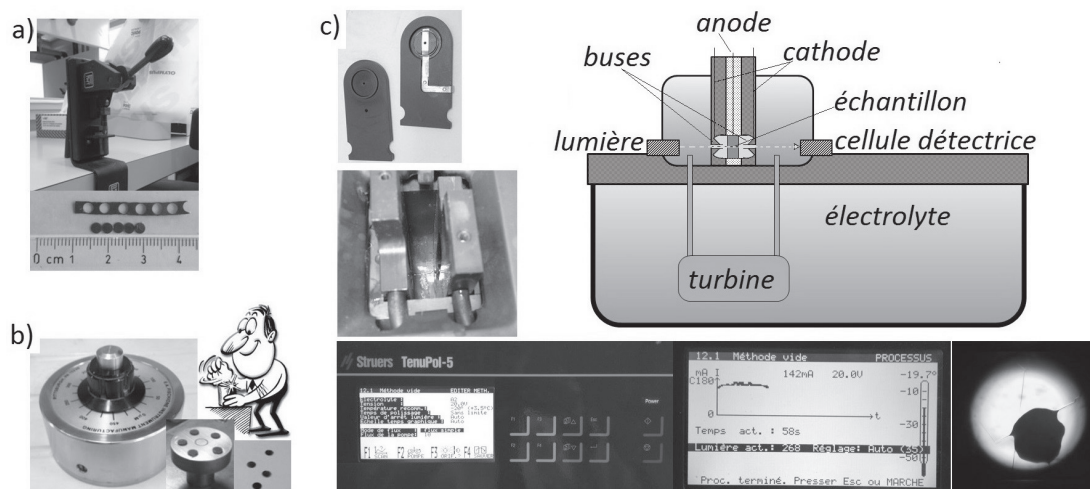


FIGURE 2.13 – a) Échantillons sous forme de disques de 3 mm de diamètre prélevés par carottage. b) Un polissage mécanique permet de réduire l'épaisseur des échantillons et d'obtenir des surfaces parfaitement planes. c) L'échantillon est finalement percé grâce à un polissage électrolytique à double jet réalisé avec une solution chimique à 10% d'acide perchlorique dans du méthanol à -20°C et $+20$ volts. La cuvette qui en résulte est prête pour l'examen MET.

Le polissage mécanique permet d'obtenir des surfaces planes et lisses, et de ramener l'échantillon à des épaisseurs faibles. Dès que les disques ont rejoint l'épaisseur désirée (entre 100 et 120 nm), un dernier amincissement jusqu'au perçage du centre du disque est obtenu par polissage électrolytique. L'appareil utilisé pour l'électro-polissage est un *TenuPol-5* marque STRUERS. Avec la technique "à double jet", l'échantillon est poli des deux côtés simultanément, et le trou qui en résulte présente des bords minces à faces parallèles à l'échelle du microscope. Le polissage est interrompu automatiquement dès que le perçage est aperçu par un système de détection infrarouge.

L'échantillon est alors prêt pour l'examen MET. Un aperçu global des étapes de la préparation est donné dans la figure 2.13. Le bain électrolytique utilisé est une solution à 10% d'acide perchlorique dans du méthanol à une température de -20°C , avec une tension appliquée de $+20$ volts.

2.2.4 Sonde atomique tomographique (SAT)

La sonde atomique tomographique (SAT) est une technique de microscopie analytique permettant de voir la structure chimique et la distribution spatiale des atomes dans un volume de faibles dimensions ($50 \times 50 \times 200 \text{ nm}^3$) [Gault2012]. Cette technique se base sur le phénomène d'évaporation par effet de champ des atomes de surface d'un échantillon. Son schéma de principe est illustré dans la figure 2.14.

Un échantillon en forme de pointe de rayon très faible (environ 50 nm) est préparé à partir

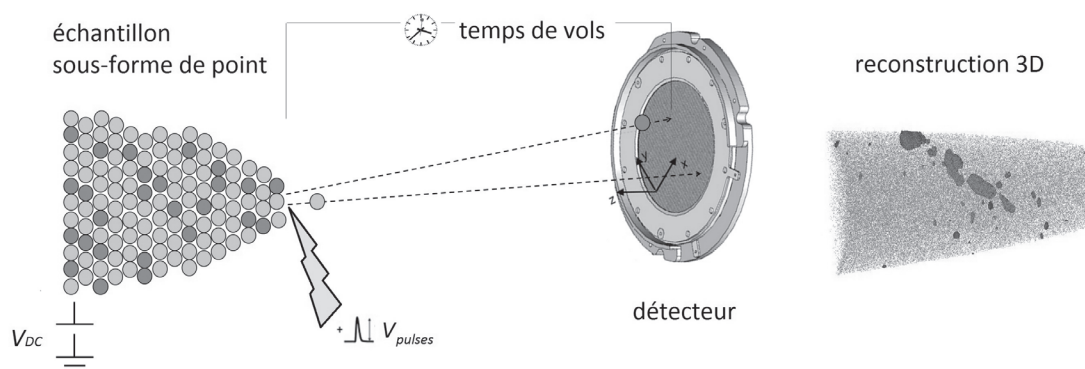


FIGURE 2.14 – Schéma de principe de la sonde atomique tomographique.

d'un fil de diamètre 0.6 mm. Un polissage mécanique est d'abord effectué sur la section du fil pour créer une pyramide à base triangulaire. Puis, la pointe finale est taillée par FIB (sigle anglais pour focused ion beam). Le résultat est présenté sur la figure 2.15.

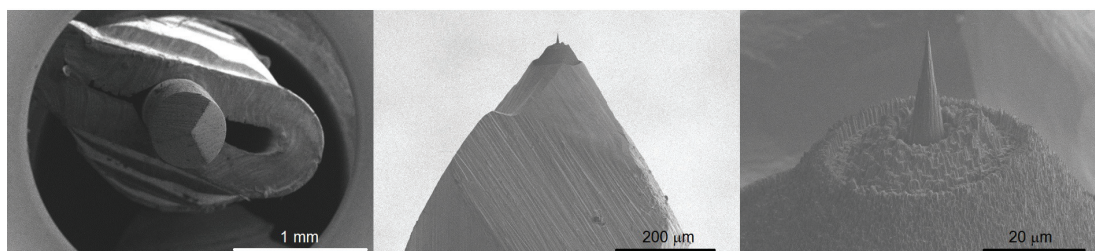


FIGURE 2.15 – Pointe taillée pour la SAT par polissage mécanique et par FIB.

Ensuite, la pointe est placée dans une enceinte à ultravide où un champ électrique de surface est appliqué à son extrémité via un potentiel de quelques kV. Les atomes de l'échantillon sont donc ionisés et projetés sur un détecteur de haute résolution spatiale et temporelle. L'application d'une fraction du potentiel sous forme d'une brève impulsion électrique ou laser, permet d'évaporer l'échantillon atome par atome à des instants donnés. La mesure des temps de vol donne accès à la valeur du rapport masse/charge par spectrométrie de masse qui permet de remonter à la nature des atomes évaporés, tandis que le détecteur spatial permet de localiser leur position initiale dans le matériau.

Le résultat est donc une cartographie de la distribution des atomes dans l'échantillon avec une résolution atomique. Il est ensuite possible de reconstruire par ordinateur une image en trois dimensions du volume analysé, ainsi que ses défauts. La sonde atomique tomographique fournit donc une image de synthèse et non une image enregistrée. Dans le cadre de cette thèse, les analyses de SAT ont été effectuées au centre de microscopie ScopeM-Scientific à l'ETH de Zurich.

2.2.5 Caractérisation mécanique

Comme il sera démontré dans la suite, des changements microstructuraux ont lieu lorsque l'alliage est soumis à des traitements thermomécaniques. Notamment, nous verrons que deux stades de précipitation se produisent dans la variante "avec Be", alors qu'une seule précipitation est détectée dans la variante "sans Be". L'influence de tels changements sur les propriétés mécaniques de l'alliage a été évaluée par des mesures de microdureté et par essai de flexion à trois points.

Microdureté

La dureté est un paramètre du matériau qui caractérise la résistance qu'oppose l'échantillon à la pénétration d'un autre corps plus dur que lui [Walley2012]. Les mesures de dureté présentées dans cette thèse ont été effectuées à l'aide d'un microduremètre Vickers où l'indenteur est une pointe pyramidale en diamant de base carrée et d'angle au sommet égal à 136° (figure 2.16).

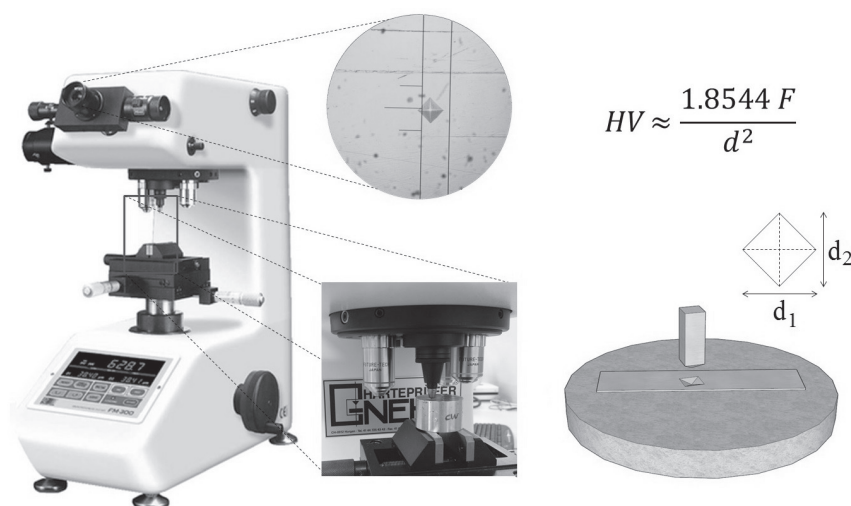


FIGURE 2.16 – Microduremètre Vickers avec indenteur en diamant de forme pyramidale. La valeur de dureté est calculée à partir du poids appuyé et de la taille de l'empreinte résultant.

Un poids de charge est appliqué sur l'indenteur pendant 30 secondes. Les deux diagonales d_1 et d_2 de l'empreinte carrée laissée par l'indenteur sont mesurées à l'aide d'un appareil optique, et le degré de dureté est lu sur des tables retournant des valeurs conformément à la relation :

$$HV = \frac{2F \cdot \sin(\frac{136^\circ}{2})}{d^2} \quad (2.29)$$

où HV est la dureté Vickers, F la force appliquée en kilogramme-force (kgf), d la moyenne des diagonales de l'empreinte mesuré en mm.

Selon l'épaisseur de l'échantillon, le poids appliqué pouvait varier entre 50 g et 500 g, afin d'assurer que la diagonale des empreintes soit inférieure à 2.5 fois l'épaisseur de l'échantillon. Le rapport entre la force appliquée et la surface de l'empreinte projetée sur la face étudiée en mm^2 , permet d'avoir une première estimation de la limite d'élasticité du matériau σ . On peut en effet considérer, en première approximation, que $HV \approx 3\sigma$. Un facteur correctif est cependant requis pour prendre en compte l'écrouissage du matériau [Zhang2011].

Afin d'avoir une surface plane et lisse ou réaliser les empreintes, les échantillons sont polis miroir avant chaque série de mesures. Chaque valeur de dureté obtenue est le résultat d'une statistique sur dix empreintes.

Flexion trois points

L'essai de flexion trois points est un essai mécanique classique utilisé pour déterminer comment le produit testé réagit en appliquant une charge axiale visant à le plier. La méthode est d'installer l'échantillon horizontalement sur deux points de contacts (appuis) et d'appliquer un effort axial en compression concentrée au centre de l'échantillon, avec un 3ème point de contact.

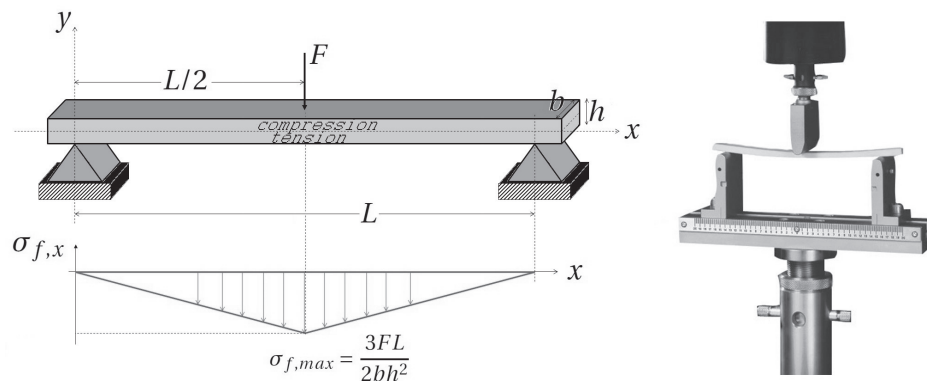


FIGURE 2.17 – Schéma des contraintes dans l'essai de flexion 3 points.

Comme on peut remarquer sur la figure 2.17, la flexion provoque une distribution de contraintes présentant à la fois un gradient et une répartition des contraintes de traction et de compression respectivement au-dessous et au-dessus de la fibre neutre à allongement nul.

Dans le cadre de petits déplacements, la théorie classique de la flexion permet de calculer, à l'intérieur de la zone de rigidité, le module d'élasticité et la limite élastique en flexion. La force F appliquée au centre de l'échantillon, provoque une contrainte de flexion σ_f proportionnelle à la distance y dans la direction perpendiculaire à l'axe neutre [Timoshenko1970], qui pour une éprouvette à section rectangulaire correspond au demi-épaisseur. À partir de la formule classique pour déterminer la contrainte de flexion simple dans une poutre, on obtient pour la

composante x :

$$\sigma_{f,x}(x, y) = \frac{M}{I_x} \cdot y \quad \Rightarrow \quad \sigma_{f,max} = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (2.30)$$

où M est le moment fléchissant, I_x est le moment d'inertie géométrique, L est la distance entre les points de contact de l'éprouvette avec les appuis, et h et b sont respectivement l'épaisseur et la largeur de l'éprouvette à section rectangulaire. La déformation en flexion à la contrainte maximale est donnée par :

$$\epsilon_{f,max} = \frac{6Dh}{L^2} \quad (2.31)$$

où D est le déplacement vertical maximal du point situé au milieu de l'éprouvette ($L/2$) en raison de la flexion.

Le système de flexion est contrôlé par un ordinateur qui enregistre la mesure de la force et du déplacement. Les essais ont été effectués en régime quasi-statique (vitesse de déplacement constante à 1.5 mm/min) sur des échantillons soumis à différents traitements thermomécaniques, afin d'en évaluer l'influence sur les propriétés mécaniques de l'alliage. Le module en flexion E_f est calculé sur les courbes contrainte-déformation comme le rapport de la variation de contrainte à la variation de déformation correspondante selon la relation :

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\epsilon_{f2} - \epsilon_{f1}} \quad (2.32)$$

avec $\epsilon_{f1} = 0.0005$ et $\epsilon_{f2} = 0.0025$, tandis que la limite élastique en flexion est déduite de la valeur au-delà de laquelle la courbe expérimentale de la contrainte par rapport à la déformation s'éloigne du comportement linéaire.

2.3 Stratégie expérimentale

Afin d'évaluer l'influence des traitements thermomécaniques sur un alliage de base Co-Ni-Cr, un grand nombre de techniques expérimentales ont été mises en œuvre. L'intention de ce dernier paragraphe est d'exposer la stratégie expérimentale suivie au cours de ce travail de thèse.

Le PTE, dont les variations indiquent des changements microstructuraux mais pas leur mécanisme, a été évalué sur des échantillons dans les états CW et ST, soumis à des recuits successifs entre 250°C et 1000°C pendant 20 minutes ou 2 heures (cf. figure 2.3). Une fois les températures d'intérêt détectées, des traitements thermiques ciblés sont menés. Afin de comprendre les mécanismes responsables des changements qui en résultent, nous avons utilisé la spectroscopie mécanique et la microscopie électronique en transmission.

À travers l'étude des interactions dislocations-défauts ponctuels, la spectroscopie mécanique permet de comprendre les mécanismes microscopiques derrière l'évolution des propriétés

mécaniques de l'alliage. Des mesures de frottement intérieur en fonction de l'amplitude de déformation (ADIF) mettent bien en évidence la formation de précipités, qui sont ensuite caractérisés par microscopie électronique en transmission et sonde atomique tomographique.

Finalement, l'évolution macroscopique des propriétés mécaniques est évaluée par des mesures de dureté, ainsi que par des essais de flexion à trois points, dans le but de définir les traitements thermomécaniques optimaux pour obtenir les propriétés mécaniques désirées.

3 Résultats expérimentaux

Ce chapitre résume les résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques utilisées au cours de cette thèse, afin d'étudier l'évolution microstructurale d'un superalliage Co-Ni-Cr. L'étude a été menée sur deux variantes de ce superalliage, qui diffèrent par la présence d'une petite quantité de béryllium (0.2 wt.%) dans la variante dite "avec Be".

Dans la première section, les traitements thermiques, ainsi que leur influence sur le PTE, sont présentés en soulignant les différences entre les deux variantes du superalliage "sans Be" et "avec Be". En particulier, la présence du béryllium conduit à deux stades de précipitation, tandis qu'une seule précipitation est détectée dans la variante "sans Be".

La deuxième section est consacrée à l'analyse des images obtenues par MET sur l'alliage "avec Be". Les échantillons ont été soumis à des traitements thermiques ciblés correspondant aux variations détectées sur le PTE, et rattachables à différents stades de précipitation. Les résultats obtenus par SAT sont également présentés. Une autre section est dédiée à la présentation des essais mécaniques, en particulier la dureté Vickers et la flexion à trois points.

Pour terminer, les spectres obtenus par spectroscopie mécanique sont analysés et interprétés afin de déduire les mécanismes microscopiques qui produisent une telle évolution de la microstructure. Comme indiqué au chapitre § 2, ces spectres ont été obtenus par des balayages en amplitude (ADIF), en température et en fréquence.

3.1 Influence des traitements thermomécaniques sur le pouvoir thermoélectrique

Dans le but de détecter les changements microstructuraux d'un superalliage Co-Ni-Cr, des mesures de PTE sont réalisées à température ambiante après les traitements thermiques. Le schéma du protocole expérimental utilisé a été illustré dans le paragraphe § 2.1.2.

3.1.1 PTE après des recuits de 20 minutes

Une première mesure de PTE a été réalisée sur un échantillon après traitement de mise en solution à 1200°C pendant 5 minutes. Elle définit alors l'état ST (solution treated). Par la suite, l'échantillon est soumis à des recuits en condition isotherme pendant 20 minutes, puis trempé dans l'eau. De cette façon, la valeur du PTE est indicative de la microstructure obtenue à la température du dernier recuit. Des recuits successifs à température croissante sont conduits sur un même échantillon et des mesures de PTE sont réalisées après chaque recuit. Cette procédure nous permet de déterminer les températures auxquelles des changements microstructuraux ont lieu, associées à des variations de la valeur du PTE.

La même méthode est appliquée sur un échantillon dans l'état AR (as received). Les valeurs du PTE en fonction de la température de recuit donnent lieu aux courbes représentées sur les figures 3.1a et 3.1b, pour l'échantillon dans l'état initial AR et ST respectivement, pour les deux variantes de l'alliage "sans" et "avec" béryllium.

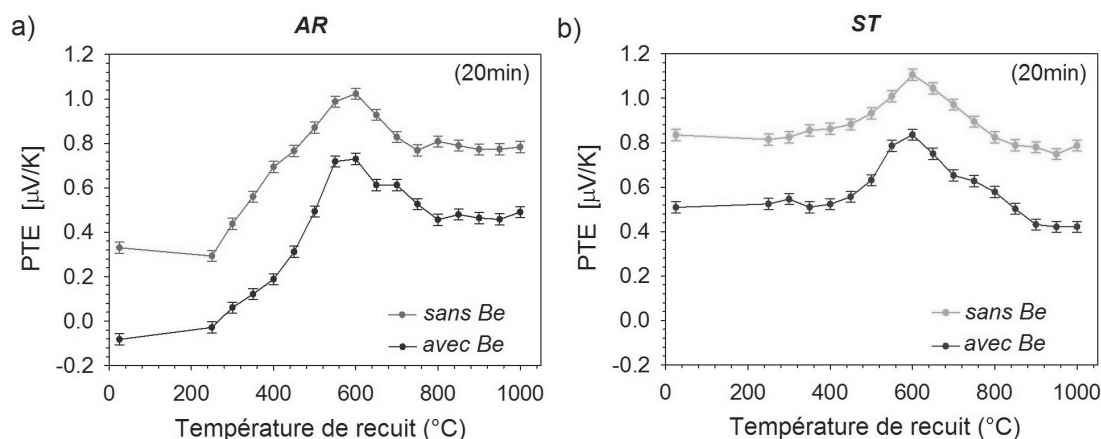


FIGURE 3.1 – PTE en fonction de la température de recuit (20 minutes). La variation du PTE sur des recuits successifs à température croissante permettent de localiser la température des changements microstructuraux. a) Variation du PTE pour l'alliage sans et avec béryllium, dans l'état initial AR. b) Variation du PTE pour l'alliage sans et avec béryllium, dans l'état initial ST. Les barres d'erreur proviennent de la moyenne des valeurs obtenues sur cinq échantillons.

Dans un premier temps, ces graphiques, obtenus pour des recuits de 20 minutes, mettent en évidence des valeurs de PTE plus basses pour la variante avec béryllium ("avec Be") que pour celle sans béryllium ("sans Be"). La présence du béryllium dans la solution solide semble conduire à une diminution du coefficient de Seebeck [Benkirat1988].

En comparant la figure 3.1a et la figure 3.1b, nous remarquons que dans l'état AR, la valeur de début des courbes est beaucoup plus basse que dans l'état ST, mais les courbes se rejoignent à partir du traitement à 500°C. Pour des températures plus hautes, les valeurs obtenues dans l'état ST ou AR sont à peu près semblables. Cette différence pourrait être attribuable au grand nombre de dislocations dans l'état AR, introduites au cours du tréfilage. En effet, comme nous

3.1. Influence des traitements thermomécaniques sur le pouvoir thermoélectrique

l'avons vu sur la figure 2.11 (§ 2.2.2), le PTE de ce superalliage diminue lors d'un écrouissage à froid introduisant des dislocations.

Sur la figure 3.1b, quelle que soit la variante considérée, aucune variation significative du PTE n'est observée jusqu'à une température de recuit de 400°C. À partir de cette température, le PTE augmente avec la température de recuit jusqu'à atteindre un maximum à 600°C, tandis que des recuits à températures supérieures réduisent le PTE vers son niveau de départ.

Afin d'investiguer les possibles origines microstructurales de cette variation entre 400°C et 800°C, des doubles séries de recuits successifs sont réalisées sur un même échantillon (voir figure 3.2). La première série est arrêtée à 800°C ou à 600°C, i.e. respectivement sur le flanc droit ou sur le maximum, et est suivie d'une seconde série de recuits successifs, qui répète la première et se prolonge jusqu'à 800°C.

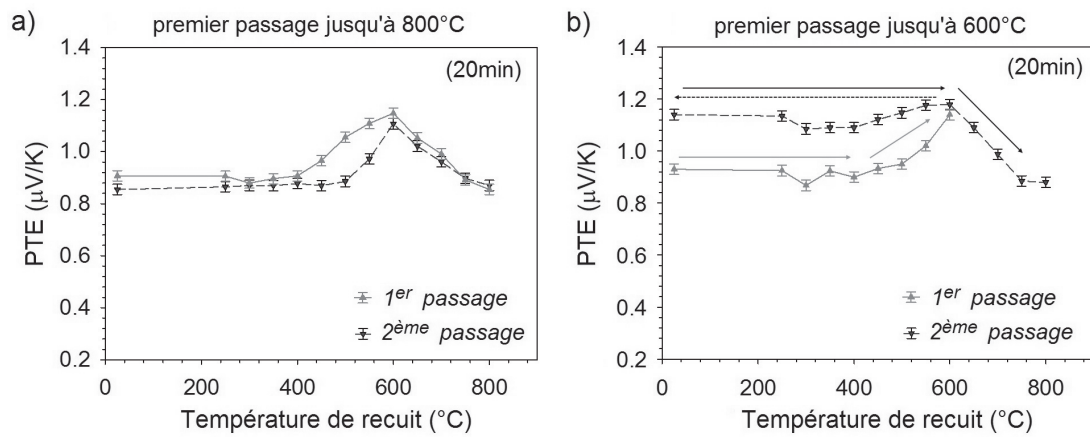


FIGURE 3.2 – Double série de recuits successifs à température croissante sur un même échantillon de la variante "sans Be" dans l'état ST. a) Recuits successifs de 20 minutes jusqu'à la température maximum de 800°C. b) La première série de recuits de 20 minutes est arrêtée à 600°C.

Les valeurs de PTE pour la double série de recuits, réalisée en arrêtant la première à 800°C, sont représentées sur la figure 3.2a. La courbe obtenue pendant la première série est bien reproduite, donc le processus responsable de la variation du PTE doit être réversible suivant un recuit à 800°C.

Par contre, l'échantillon recuit à une température maximale de 600°C, garde sa valeur de PTE au cours de la seconde série de recuits, et il ne montre aucune variation jusqu'à 600°C. À plus haute température la première série est reproduite. L'augmentation du PTE jusqu'à 600°C pourrait, a priori, être expliquée par une précipitation qui se traduit par un appauvrissement en éléments d'alliage de la solution solide. La dissolution de ces précipités, au cours des traitements thermiques à des températures supérieures à 600°C, produit un retour des éléments d'alliage dans la solution solide, avec en conséquence le retour du PTE à sa valeur d'avant précipitation.

En conclusion, ces expériences soutiennent l'hypothèse d'une précipitation obtenue par recuits entre 400°C et 600°C, suivie par une dissolution ayant lieu jusqu'à 800°C. Dans l'état AR, les recuits jusqu'à 500°C conduisent à une augmentation du PTE qui peut être attribuée à la restauration des dislocations d'écroutissage, à laquelle se superpose l'augmentation du PTE due à la précipitation. Cette précipitation sera indiquée par la suite comme précipitation A.

3.1.2 PTE après recuits de 2 heures

Des recuits successifs plus longs (2 heures) ont été réalisés sur des échantillons sans et avec béryllium dans les états AR et ST. Les courbes résultantes sont montrées sur les figures 3.3a et 3.3b.

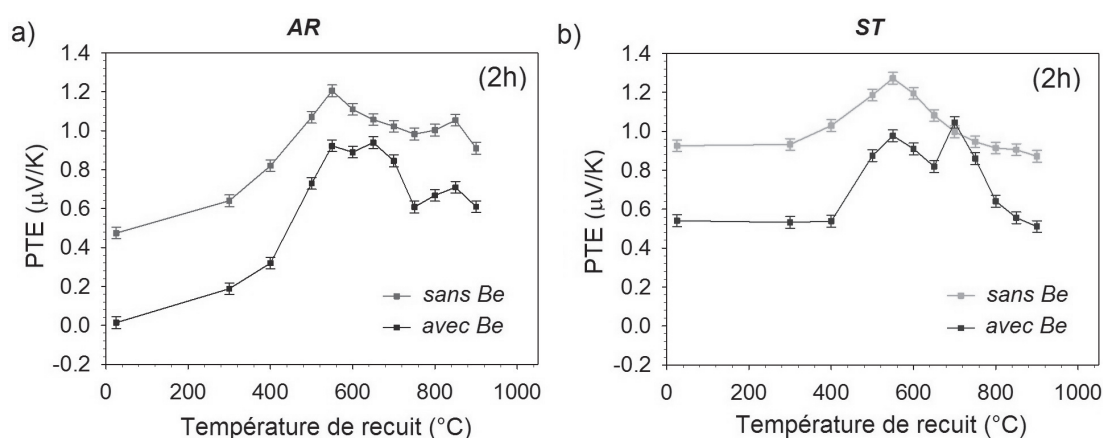


FIGURE 3.3 – PTE en fonction de la température de recuit (2 heures). a) Variation du PTE pour l'alliage sans et avec béryllium, dans l'état initial AR. b) Variation du PTE pour l'alliage sans et avec béryllium, dans l'état initial ST. Les barres d'erreur viennent de la moyenne des courbes obtenues sur cinq échantillons.

Comme auparavant, ces graphiques mettent en évidence des valeurs de PTE systématiquement plus basses pour la variante "avec Be", et un niveau de départ encore plus bas dans l'état AR. La variation entre 400°C et 800°C, déjà corrélée à la précipitation A, est présente sur les deux variantes et dans les deux états, avec le maximum qui est maintenant situé plutôt à 550°C. Toutefois, sur la variante "avec Be" nous remarquons la présence d'un deuxième maximum à la température de recuit de 700°C.

Comme dans le cas précédent, des doubles séries de recuits successifs sont réalisés sur un même échantillon, afin d'investiguer les origines microstructurales de cette nouvelle variation (qu'on appellera, pour simplifier, B). Sur la figure 3.4a, la deuxième série de recuits, réalisée sur un échantillon soumis à une première série jusqu'à 900°C, ne montre plus le deuxième maximum de PTE, et seule la variation associée à la précipitation A est détectable. Cependant, un traitement thermique de mise en solution à 1200°C restaure la microstructure, et la variation B est de nouveau détectable au cours d'une troisième série de recuits, comme on le voit dans

3.1. Influence des traitements thermomécaniques sur le pouvoir thermoélectrique

la figure 3.4b.

En arrêtant la première série de recuit sur le deuxième maximum à 700°C, le PTE montre encore la variation à 550°C due à la précipitation A au cours de la seconde série de recuits. Une fois les 700°C dépassés, le PTE retombe à son niveau de départ (figure 3.4c). Cette nouvelle variation B, qui n'est pas observée que sur la variante "avec Be" pour de longs recuits, pourrait s'expliquer par une précipitation directe du béryllium depuis la solution solide. En effet, au cours de cette variation B, la variante "avec Be" atteint le niveau de la variante "sans Be".

Pourtant, par rapport au processus réversible de la précipitation A (précipitation-dissolution), cette nouvelle précipitation B ne semble pas être réversible (sauf après traitement à 1200°C), et la diminution du PTE pourrait être justifiée par une transformation de ces précipités.

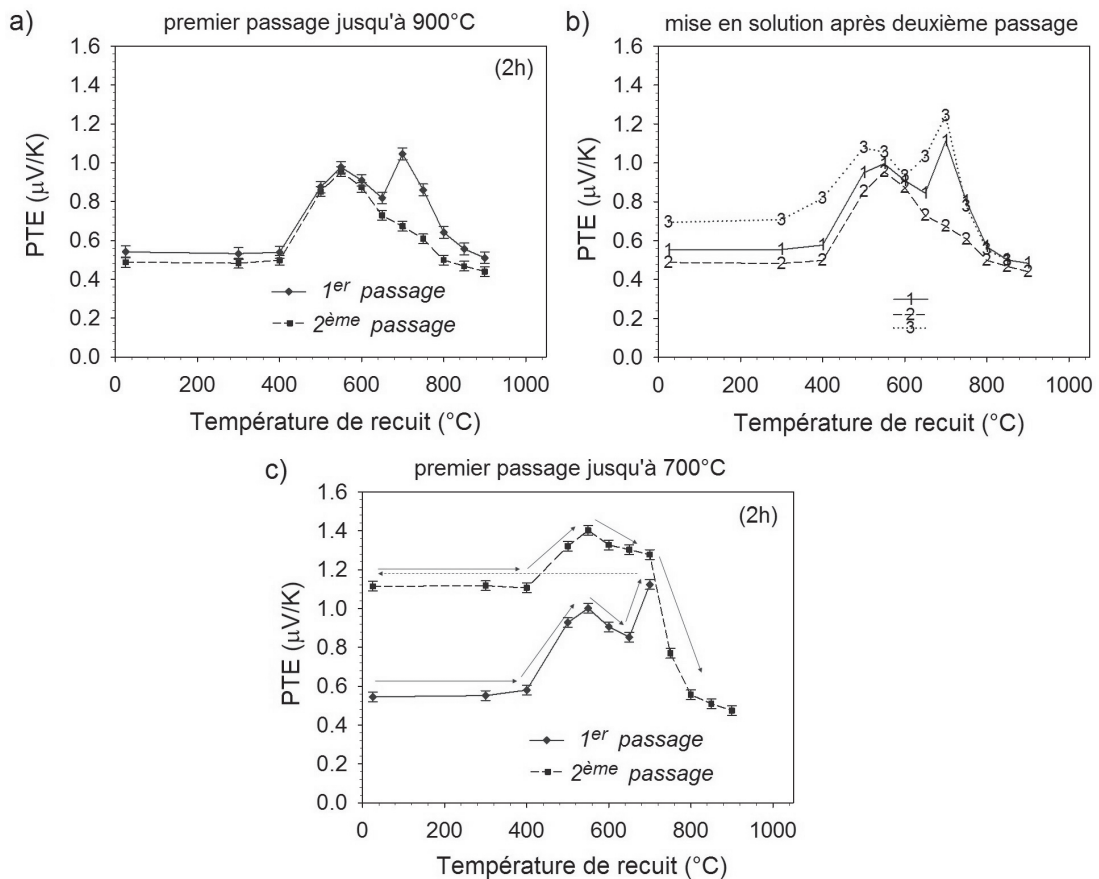


FIGURE 3.4 – Double série de recuits successifs à température croissante sur un même échantillon de la variante "avec Be" dans l'état ST. a) Après une série jusqu'à 900°C, la courbe de PTE n'est pas totalement reproductible. La variation due à la précipitation A est présente, tandis que le deuxième maximum a disparu. b) La courbe 3 est obtenue après mise en solution. Elle est superposée au premier (courbe 1) et deuxième passage (courbe 2). c) En arrêtant la première série de recuit sur le deuxième maximum (700°C), le PTE présente à nouveau le maximum dû à la précipitation A.

3.1.3 Séquence de précipitation dans la variante "avec Be" par PTE

Une fois les températures d'intérêt détectées par les variations du PTE, des traitements thermiques ciblés ont été mis en œuvre, afin de définir une séquence de précipitation. Les essais sont conduits sur des échantillons de la variante "avec Be" dans l'état ST et les températures utilisées sont 550°C pour la précipitation A et 700°C pour la précipitation B.

Toutefois, comme nous l'avons déjà constaté, la précipitation B ne se produit que dans certaines conditions. Tout d'abord, la durée du traitement doit être suffisamment longue. En effet, aucune variation n'est détectée avec des recuits à 700°C pendant 20 minutes. Deuxièmement, les recuits isothermes cumulatifs réalisés directement à 700°C, dont la courbe est illustrée sur la figure 3.5a, montrent que la précipitation B ne se produit pas par simple recuit direct à 700°C pendant 2 heures.

En utilisant comme référence la valeur du PTE sur le maximum B, notons que même après 6 heures cumulatives directement à 700°C, la valeur de PTE reste largement inférieure et aucun changement attribuable à la précipitation B n'est détectable.

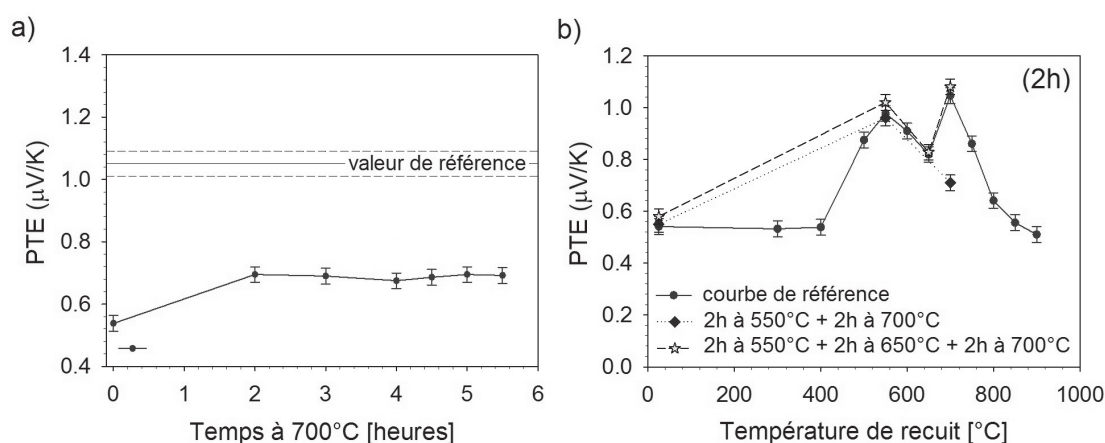


FIGURE 3.5 – PTE en fonction de la température de recuit (2 heures). a) PTE pour des recuits isothermes cumulatifs réalisés directement à 700°C. Même après 6 heures, le PTE n'atteint pas la valeur de référence pour la précipitation B. b) La formation et la dissolution partielle des précipités A semble être indispensable pour la précipitation B.

Sur la figure 3.5b, les valeurs de PTE après des traitements ciblés sont superposées à la courbe complète, décrite dans la section précédente et utilisée comme référence. Une première séquence prévoit un recuit préliminaire à 550°C pendant 2 heures avant le recuit à 700°C. Une autre séquence prévoit deux recuits préliminaires à 550°C et à 650°C pendant 2 heures, avant le recuit à 700°C. En effet, cette dernière est la seule séquence qui suit les variations de PTE et mène à la valeur de référence du maximum B.

À ce stade de l'étude, nous pouvons donc avancer l'hypothèse que la présence du béryllium conduit à un deuxième stade de précipitation B, qui n'influence pas la manifestation de

3.1. Influence des traitements thermomécaniques sur le pouvoir thermoélectrique

la précipitation *A*, laquelle a lieu indistinctement à plus basse température dans les deux variantes avec et sans béryllium. Par contre, des recuits aux températures de formation et de dissolution partielle des précipités *A* semblent être indispensables pour la précipitation *B*. Le schéma de la figure 3.6 illustre la séquence de précipitation dans les deux variantes sans et avec béryllium.

Résumé des résultats de PTE - Séquence de précipitation

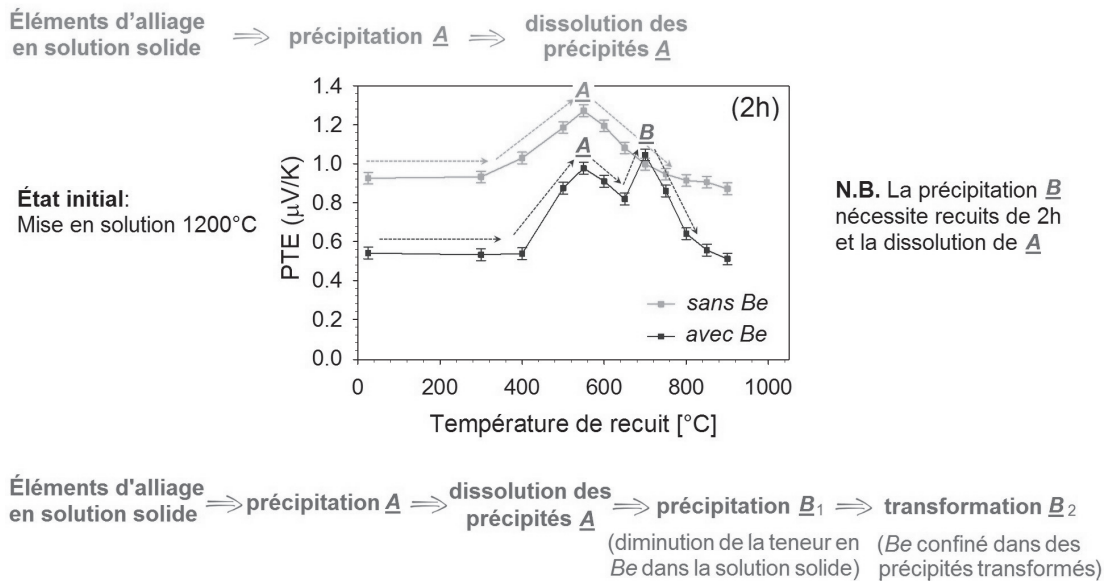


FIGURE 3.6 – Résumé des résultats de PTE et séquence de précipitation pour les deux variantes sans et avec béryllium.

Voici la séquence des changements microstructuraux qui pourrait justifier les variations du PTE obtenues par recuits successifs : un traitement thermique entre 550°C et 600°C (selon la durée du recuit) produit une augmentation du coefficient de Seebeck associable à un appauvrissement en éléments d'alliage de la solution solide (précipitation *A*) ; des recuits entre 650°C et 800°C dissolvent les précipités et le PTE retourne à sa valeur d'avant la précipitation *A*.

Le béryllium ne joue aucun rôle dans cette première précipitation *A*, et il semble rester en solution solide jusqu'à 700°C où, un long recuit d'au moins 2 heures donne lieu à la formation d'un second stade de précipitation *B*, qui explique la variation de PTE. Cependant, la formation des précipités *B* nécessite des recuits préliminaires aux températures de la précipitation et de la dissolution partielle des précipités *A*, i.e. 550°C et 650°C respectivement. De plus, les précipités *B* ne peuvent pas être dissouts avec des recuits jusqu'à 1000°C, et la baisse du PTE pour les recuits qui suivent le recuit à 700°C est attribuable à une transformation de ces précipités.

En plus de ces changements, il faut prendre en compte la restauration de dislocations en excès

dans les échantillons écrouis, qui se produit pour des recuits jusqu'à 500°C.

3.1.4 Cinétique de précipitation à 550°C

Dans le but d'observer la cinétique de la précipitation *A*, commune aux deux variantes de l'alliage, des recuits isothermes sont réalisés sur des échantillons dans l'état initial ST. Ce choix est fait pour éviter que la restauration des dislocations, ayant lieu simultanément à la précipitation dans l'état CW, puisse altérer les cinétiques mesurées.

Les échantillons sont recuits dans un four dont la température est maintenue constante, et le PTE est mesuré à intervalles réguliers après trempe à l'eau. Ce protocole est réalisé à différentes températures entre 450°C et 550°C, et les valeurs de PTE en fonction du temps cumulé des recuits sont tracées sur la figure 3.7a.

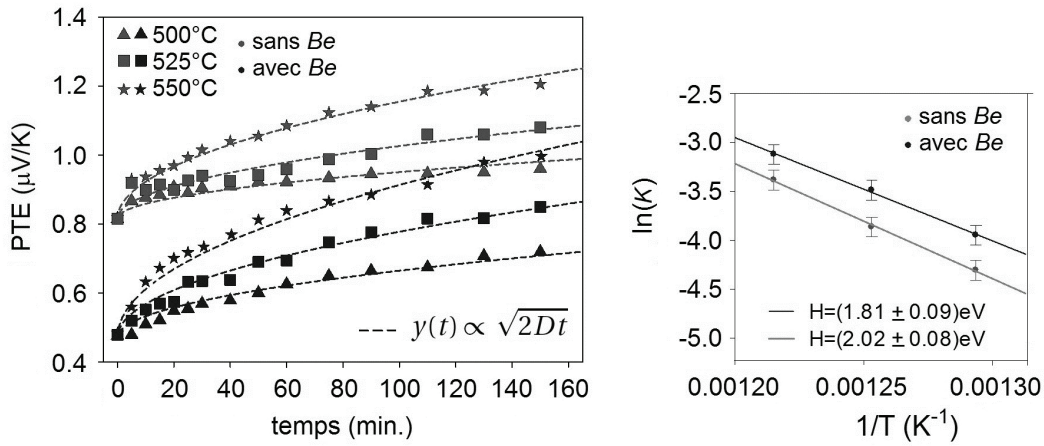


FIGURE 3.7 – Cinétique de la précipitation A a) Valeurs de PTE en fonction du temps cumulé des recuits obtenues à différentes températures. Les courbes sont ajustées par une fonction en racine carré physiquement liée au coefficient de diffusion. b) Exploitation des coefficients d'ajustement délivrant l'énergie d'activation de la diffusion.

Les courbes montrent une forte augmentation de la valeur du PTE dans les 30-40 premières minutes de recuit, puis une augmentation plus faible. En admettant que la précipitation soit gouvernée par un phénomène de diffusion, les valeurs expérimentales sont ajustées par la fonction en racine carré $y(t) = y_0 + K \cdot t^{0.5}$, qui correspondrait à la loi de la diffusion $y(t) \propto \sqrt{2Dt}$, où y désigne la longueur de diffusion, D le coefficient de diffusion, et t le temps.

Le coefficient d'ajustement K est lié au coefficient de diffusion, dont la dépendance en température peut être décrite par une loi d'Arrhenius : $D = D_0 \cdot \exp(-H/k_b T)$ [Connors1990]. En traçant $\ln(K)$ en fonction de $1/T$, nous pouvons estimer l'énergie d'activation pour la diffusion via la pente de la ligne droite. Comme on le voit sur la figure 3.7b, cette énergie est légèrement inférieure dans la variante "avec" béryllium.

3.2 Imagerie à l'aide de la microscopie électronique en transmission

Dans le but de visualiser les changements microstructuraux dus aux traitements thermiques et confirmer les différents stades de précipitation découverts en PTE, nous avons observé par MET les échantillons obtenus après des traitements thermiques spécifiques.

Des échantillons en forme de disque sont préparés à partir de l'état initial ST. Ce choix vise à minimiser l'impact des dislocations sur la qualité des images. Les échantillons sont soumis à trois différents traitements thermiques afin d'obtenir les trois stades d'intérêt : précipités *A*, précipités *B* et précipités *B* sur-vieillis. Ils sont ensuite préparés pour l'analyse au microscope par électro-polissage, comme décrit dans le paragraphe § 2.2.3.

3.2.1 Traitement thermique à 550°C

Les disques dans l'état ST sont recuits à 550°C pendant 2 heures, qui correspond au traitement thermique permettant l'apparition du premier maximum sur le PTE (précipitation *A*). Les images de la figure 3.8 sont obtenues par HR-STEM (high resolution - scanning transmission electron microscopy) sur un échantillon issu de la variante "avec Be". Les électrons sont collectés sur trois différents systèmes de détecteurs, selon l'angle de diffraction/diffusion et la longueur de caméra : HAADF (high angle annular dark field), DF4 et DF2 (dark field).

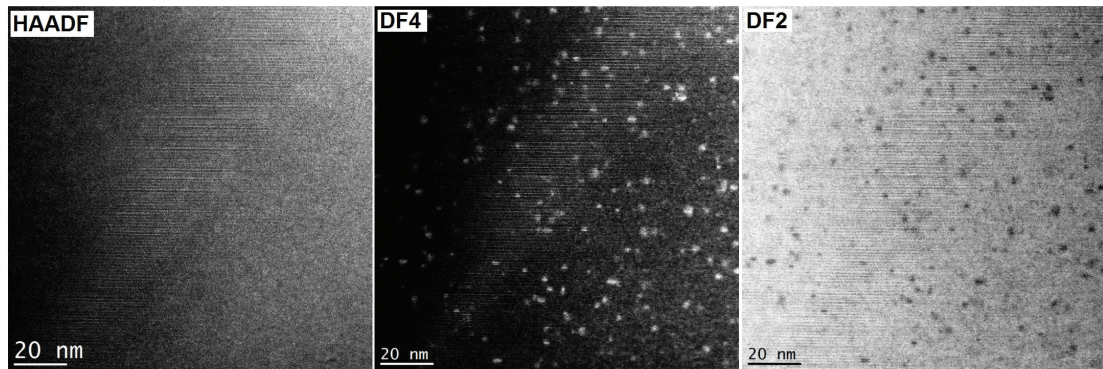


FIGURE 3.8 – HR-STEM sur un échantillon de la variante "avec Be" recuit à 550°C pendant 2 heures. Les détecteurs DF4 et DF2 révèlent l'existence de précipités par contraste de contrainte, tandis que à l'échelle choisie, l'échantillon est homogène en HAADF (*FEI Titan Themis*).

Les images HAADF sont formées par les électrons diffusés à des grands angles (50-100 mrad) et, en première approximation, l'intensité du signal est proportionnelle au numéro atomique (Z) et à l'épaisseur de l'échantillon (t), selon la relation $I \propto t \cdot Z^2$. Donc, pour des épaisseurs homogènes et des longueurs de caméra très courtes ($L=0.046$ m), le contraste dépend essentiellement du numéro atomique des constituants de l'échantillon. Les éléments lourds apparaissent plus clairs et les éléments légers plus sombres. Toutefois, la convolution des électrons diffractés par

Chapitre 3. Résultats expérimentaux

des précipités très petits, avec le signal provenant de la matrice peut empêcher la formation d'un contraste appréciable.

La présence des défauts cristallins, tels que des précipités, distord localement la maille du cristal et donc modifie l'angle de diffraction. En orientant l'échantillon sur le bon axe de zone (dans ce cas [110]), les contrastes obtenus sur les détecteurs DF4 et DF2, qui collectent les électrons diffractés à de plus faibles angles, peuvent être corrélés à la présence de contraintes interne. Les images obtenues par les détecteurs DF4 et DF2 (figure 3.8) révèlent l'existence de précipités nanométriques, par contraste de contrainte.

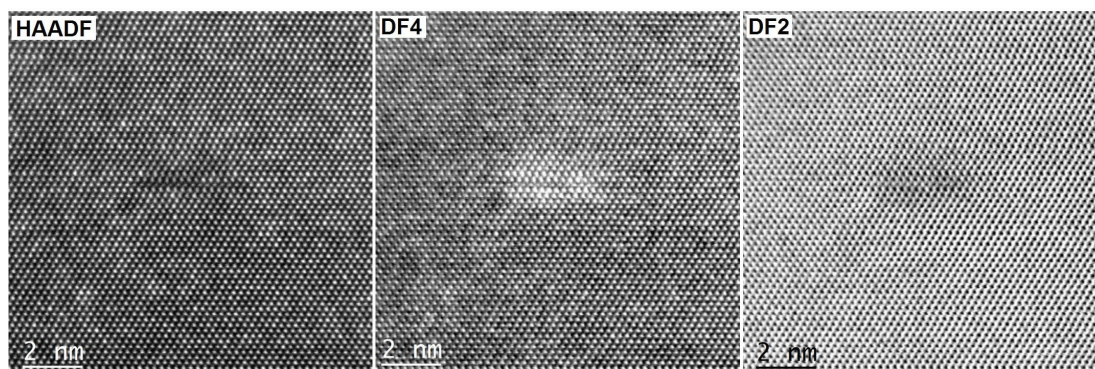


FIGURE 3.9 – Dans la variante "avec Be" on trouve des précipités cohérents d'une épaisseur d'une couche atomique avec un diamètre inférieur à 5 nm. La correction de l'aberration permet au microscope FEI Titan 80-300 d'atteindre une résolution spatiale de 0.07 nm (FEI Titan Themis).

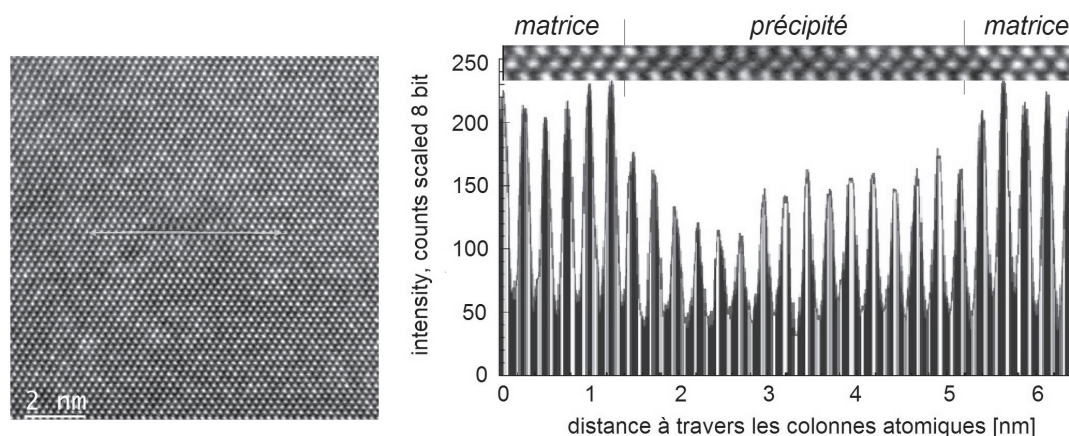


FIGURE 3.10 – L'intensité du signal, sur la ligne d'atomes de l'image HAADF, montre que ces précipités ont un numéro atomique Z plus bas que la matrice.

Les images sur la figure 3.9 sont obtenues par STEM avec correction d'aberration, et montrent la structure de ces précipités à l'échelle atomique. Notons qu'ils sont cohérents avec une

3.2. Imagerie à l'aide de la microscopie électronique en transmission

épaisseur d'une couche atomique, et de taille inférieure à 5 nm. Le contraste de contrainte est bien évident sur les images DF4 et DF2, au-dessous et au-dessus du précipité. Le fait que dans l'image HAADF de la figure 3.9, le précipité apparaît plus sombre que la matrice est une indication qu'il est plus léger que celle-ci.

La figure 3.10 confirme que l'intensité du signal, proportionnelle au nombre d'électrons diffractés à grand angle, et donc au numéro atomique Z des atomes impactés, diminue en correspondance des colonnes atomiques du précipité.

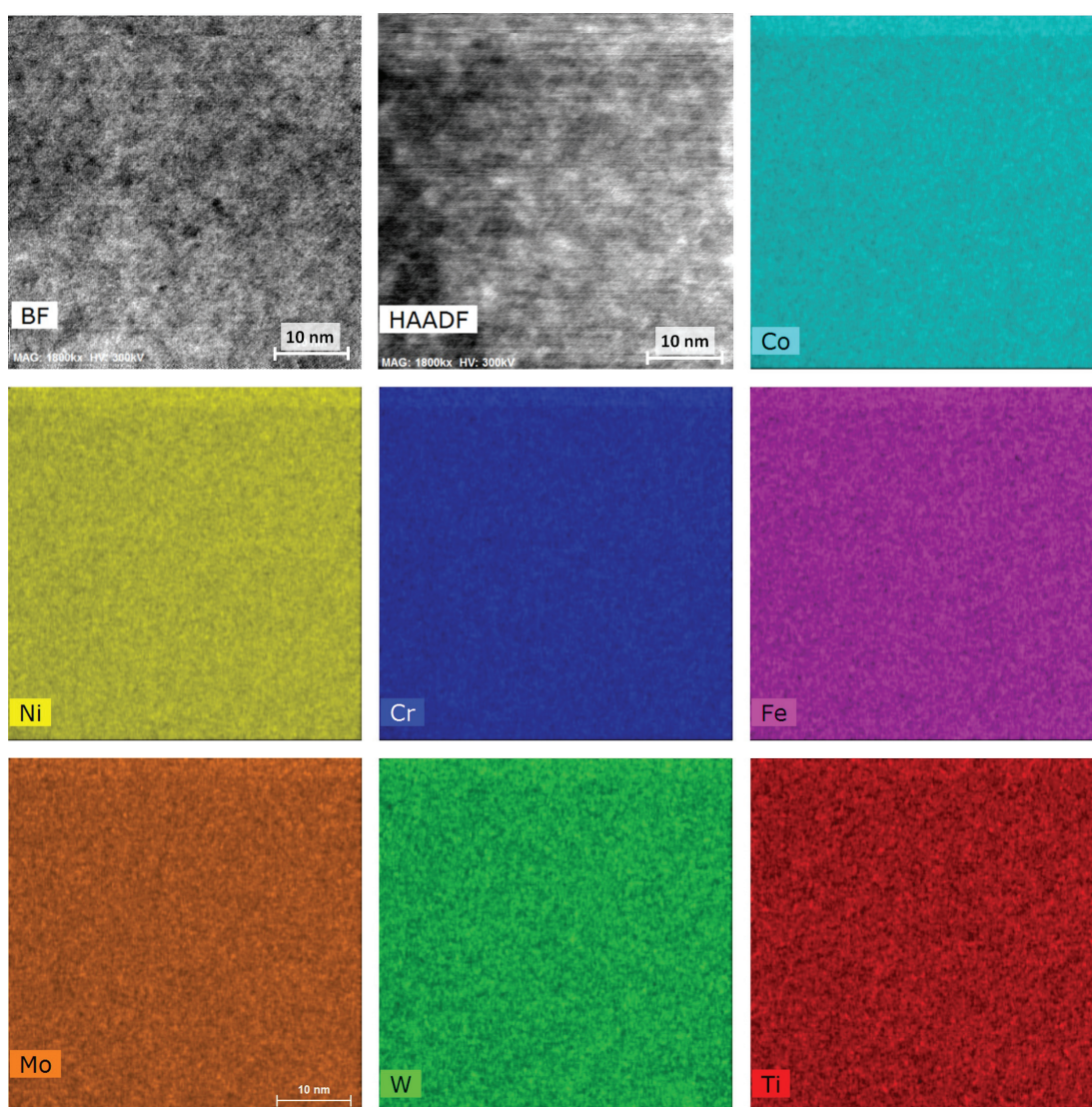


FIGURE 3.11 – Cartographie chimique par HR-STEM EDX des précipités obtenus à 550°C sur la variante "avec Be". La faible taille de ces précipités fait que leur signal se perd dans le signal de la matrice (*FEI Tecnai Osiris*).

Un système de détecteur EDX permet de dresser une cartographie chimique de l'échantillon,

en analysant les rayons X émis par les atomes sous l'effet des électrons. Le résultat est présenté dans la figure 3.11. Malheureusement, ces précipités sont trop petits et leur signal se perd dans celui de la matrice. Une approche différente (par exemple par SAT) est donc nécessaire pour établir la composition chimique exacte de ces précipités.

Finalement, ces précipités ne peuvent pas être identifiés comme les précipités *A*, car le signal provenant de leur présence n'a pas été observé sur des échantillons de la variante "sans Be" soumis au même traitement thermique. En fait, comme nous le verrons dans la suite, il s'agit des sites de germination pour la précipitation *B*.

3.2.2 Traitement thermique à 700°C

Les disques dans l'état ST de la variante "avec Be" sont recuits pendant 2 heures à 550°C, puis à 650°C, et finalement à 700°C, ce qui correspond à la séquence des traitements thermiques responsables du deuxième maximum sur le PTE (précipitation *B*). Les images de la figure 3.12 sont obtenues par HR-STEM en collectant les électrons sur les détecteurs HAADF, DF4 et DF2.

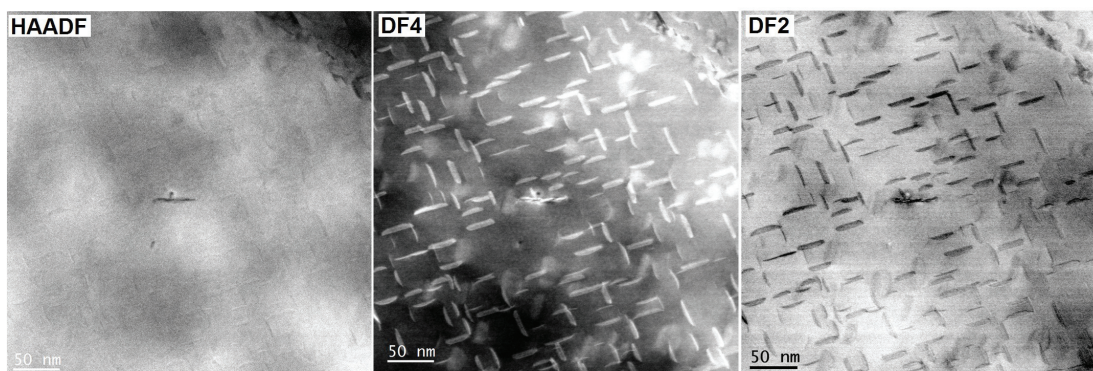


FIGURE 3.12 – HR-STEM sur un échantillon recuit pendant 2 heures jusqu'à 700°C. Les détecteurs DF4 et DF2 révèlent l'existence de précipités *B* qui se développent sur trois plans différents, le plan identifié par l'axe de zone [110] et deux plans perpendiculaires à celui-ci (FEI Titan Themis).

Ces précipités génèrent une très grande contrainte de cohérence qui peut être observée dans les images obtenues par les détecteurs DF4 et DF2. Ils se développent sur trois plans différents, un plan identifié par l'axe de zone [110] et deux plans perpendiculaires à celui-ci. En utilisant le contraste de diffraction sur les images DF pour localiser les précipités dans une région mince de l'échantillon (figure 3.12), nous pouvons ensuite en observer la taille et la structure à l'aide d'une image obtenue à plus haute résolution (figure 3.13). Tout comme les précipités obtenus à 550°C, ces précipités sont cohérents, avec une épaisseur d'une couche atomique et un diamètre d'environ 20 nm.

L'analyse de la phase géométrique (Geometrical Phases Analysis) permet de réaliser une

3.2. Imagerie à l'aide de la microscopie électronique en transmission

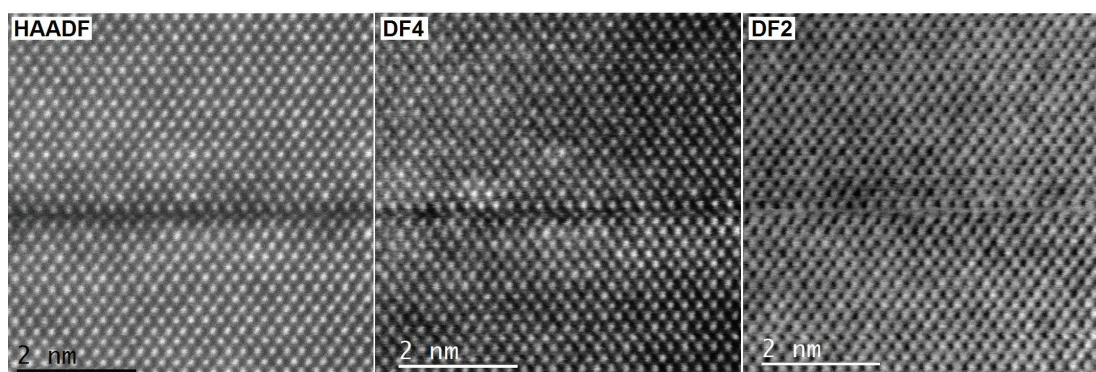


FIGURE 3.13 – Les précipités *B* sont des précipités cohérents d’une épaisseur d’une couche atomique avec un diamètre d’environ 20 nm (*FEI Titan Themis*).

cartographie des champs de déplacement et des champs de déformation à partir des réseaux périodiques tels que ceux observés dans les images de microscopie électronique à haute résolution [Hytch1997]. La figure 3.14 révèle que la mono-couche atomique créée par le précipité se termine de chaque côté par une dislocation coin induisant des contraintes de tension. Des contraintes de compression sont également induites tout le long du précipité par le plan supplémentaire d’atomes.

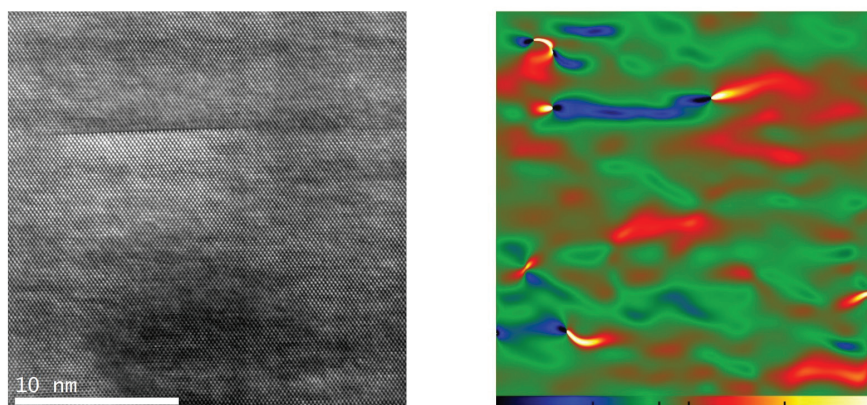


FIGURE 3.14 – Calcul de la déformation du réseau autour du précipité *B* par Geometrical Phase Analysis. La couleur bleue correspond à des contraintes de compression induites tout le long du précipité par un plan supplémentaire d’atomes, tandis que la couleur rouge correspond à des contraintes en tension.

La cartographie chimique, réalisée par HR-STEM EDX et montrée sur la figure 3.15, nous permet de réduire les possibles éléments impliqués dans la précipitation. Notons un enrichissement en nickel, titane et tungstène en correspondance des précipités, tandis que Co, Cr, Fe et Mo sont absents.

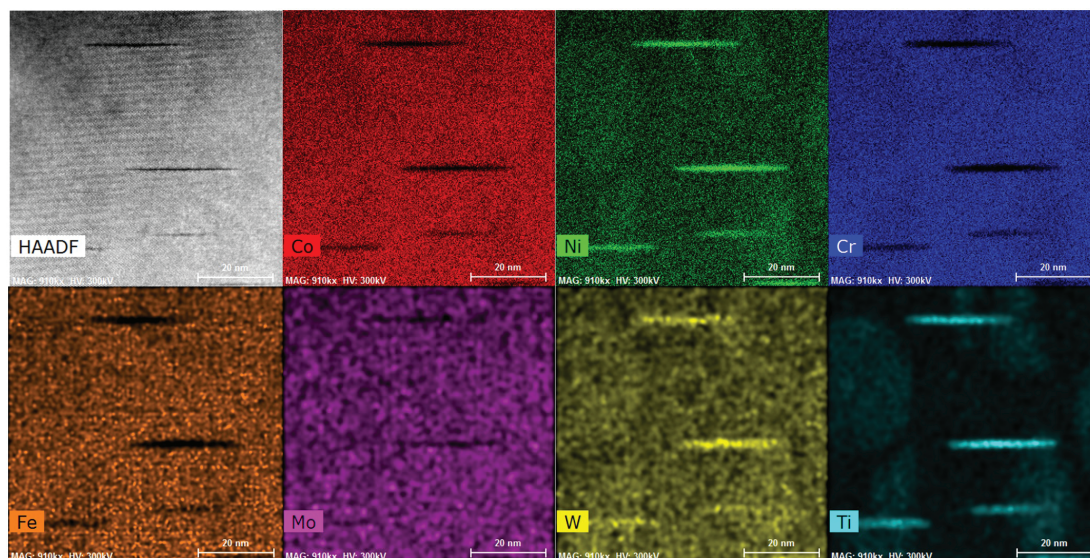


FIGURE 3.15 – Par HR-MEBT EDX, nous remarquons un enrichissement en nickel, titane et tungstène en correspondance de précipités *B*, tandis que Co, Cr, Fe et Mo sont absents (*FEI Titan Themis*).

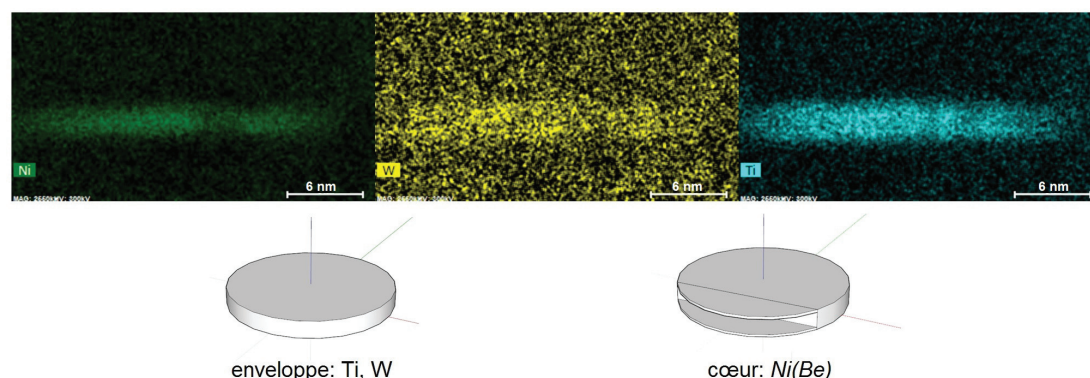


FIGURE 3.16 – Les précipités *B* sont des disques cohérents contenant du Ni, du Ti et du W.

Malgré le fait qu'il n'a pas été possible de conduire une analyse EDX à l'échelle atomique pour connaître l'emplacement de chaque atome, sur la figure 3.16 notons que le signal du Ni est plus étroit que celui généré par le Ti ou le W. De plus, d'après les indications du PTE, nous savons que les précipités *B* devraient contenir du béryllium.

Par analogie avec les observations concernant les précipités *B* sur-vieillis (paragraphe § 3.2.3), où la présence du béryllium est bien confirmée, nous pouvons avancer l'hypothèse que les précipités *B* soient caractérisés par un cœur composé par l'intermétallique NiBe, entouré par du Ti et du W.

Afin de vérifier la présence directe du béryllium dans ces précipités, des spectres EELS sont acquis sur le précipité, ainsi que dans la matrice. La dispersion est de 0.025 eV et la largeur du

3.2. Imagerie à l'aide de la microscopie électronique en transmission

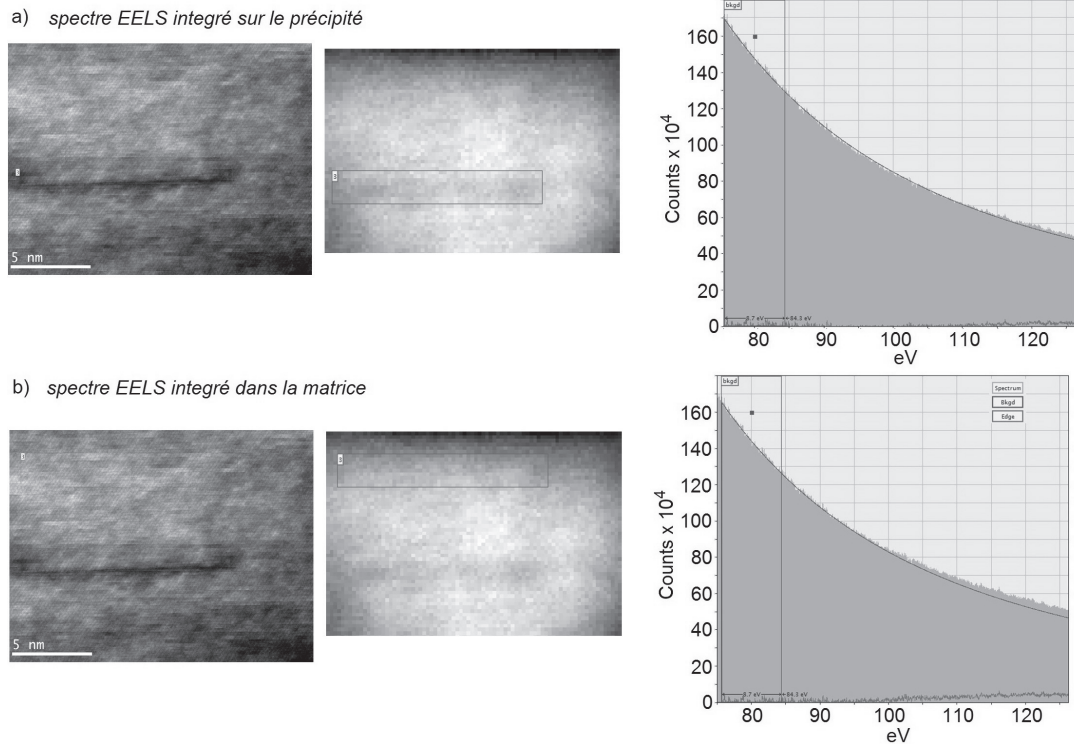


FIGURE 3.17 – Spectres EELS pour vérifier la présence directe du béryllium dans les précipités *B*. Aucun pic K du béryllium (111 eV) n'a pu être détecté ni dans le précipité (a), ni dans la matrice (b) à cause de la faible teneur de l'élément dans la composition de l'alliage (< 1% wt.) (*FEI Titan Themis*).

pic élastique (zero-loss peak) est d'environ 1.0 eV. Le seuil K du béryllium se situe à environ 111 eV. Après avoir ajusté la courbe du fond à l'aide d'une loi de puissance, aucun pic K n'a été détecté ni dans le précipité, ni dans la matrice (voir les spectres sur la figure 3.17).

L'absence du seuil K du béryllium dans le spectre EELS du précipité et de la matrice pourrait se justifier par la très faible teneur en béryllium dans la composition de l'alliage (1% wt.).

3.2.3 Traitement thermique à 800°C

Afin d'effectuer une meilleure analyse des éléments présents dans les précipités *B*, nous avons essayé de les faire grossir avec des recuits à plus haute température. Les disques dans l'état ST sont recuits pendant 2 heures à 550°C, puis à 650°C, à 700°C, et finalement à 800°C, ce qui correspond à la séquence des traitements thermiques responsables de la baisse du PTE après le deuxième maximum (précipitation *B* sur-vieillis).

Les images sur la figure 3.18 sont obtenues par HR-STEM en collectant les électrons sur les détecteurs HAADF et BF avec une longueur de caméra $L=0.091$ m. La présence de précipités dans l'échantillon recuit jusqu'à 800°C confirme l'hypothèse avancée à partir du PTE, selon

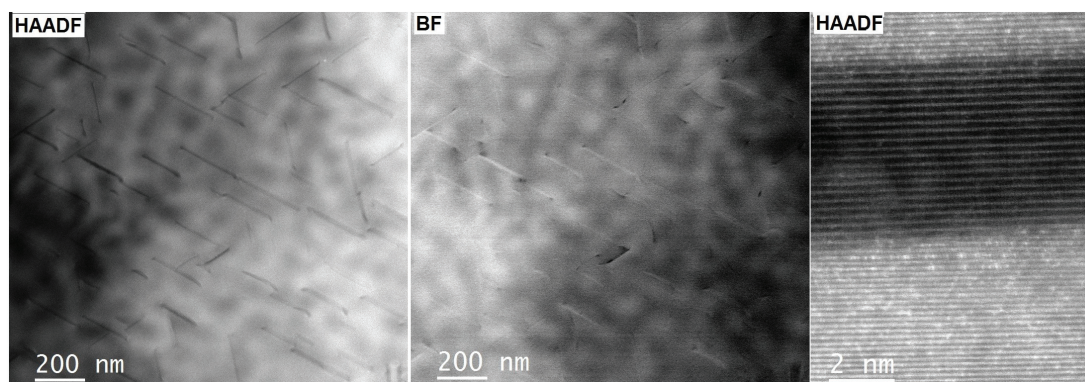


FIGURE 3.18 – HR-STEM sur un échantillon recuit pendant 2 heures jusqu'à 800°C (*FEI Titan Themis*).

laquelle à plus haute température les précipités *B* ne sont pas dissous mais ils changent plutôt de structure ou morphologie. Ces précipités se développent dans les mêmes directions que les précipités *B*, mais ils sont plus grands, avec une taille d'environ 200 nm, et le contraste sur l'image HAADF (figure 3.18) laisse supposer qu'ils aient une densité inférieure à celle de la matrice, donc composés d'éléments plus légers.

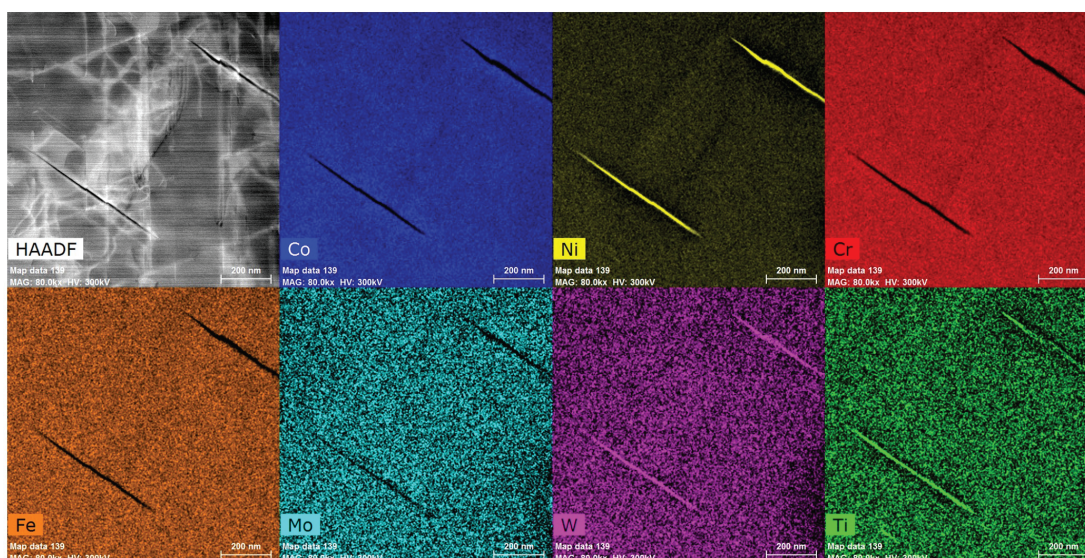


FIGURE 3.19 – Comme pour les précipités *B*, l'analyse EDX sur les précipités *B* sur-vieillis révèle un enrichissement en nickel, titane et tungstène en correspondance de précipités (*FEI Titan Themis*).

Les crans visibles sur les précipités en figure 3.19 sont dus au passage des dislocations, indication que les précipités *B* sur-vieillis sont cisailables et donc moins efficaces. De plus, la cartographie chimique réalisée par EDX et illustrée sur la figure 3.19 montre que la composition chimique de ces précipités est la même que celle de précipités *B* (cf. figure 3.15), donc

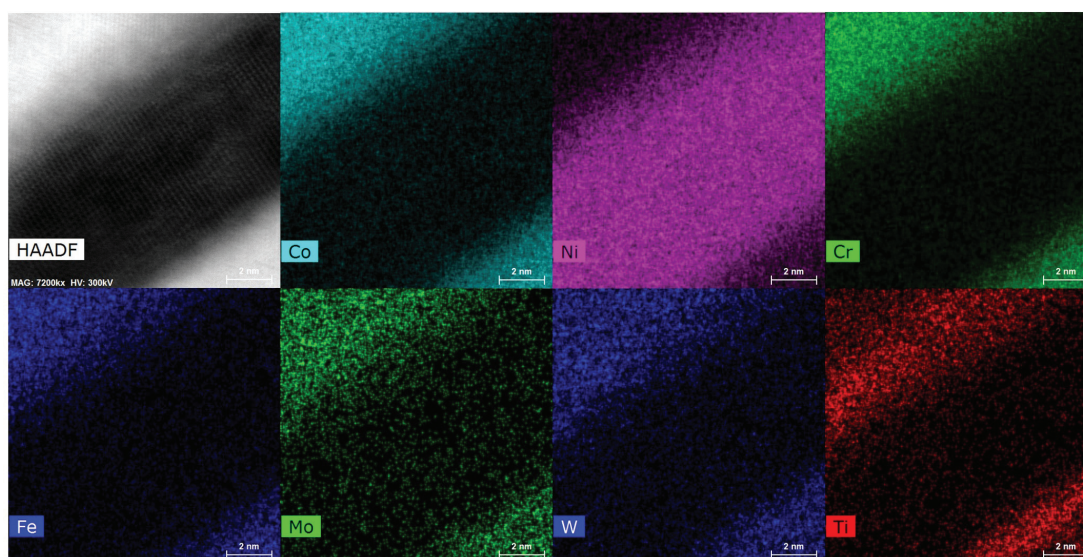


FIGURE 3.20 – Les précipités *B* sur-vieillis sont très riches en nickel, tandis qu’il y a une déplétion de tous les autres éléments, avec ségrégation du titane et du tungstène aux interfaces (FEI Titan Themis).

nous indiquerons ces précipités comme des *B* sur-vieillis.

Une analyse EDX réalisée à plus fort agrandissement (figure 3.20) nous permet de localiser plus précisément les différents éléments dans la structure du précipité. En effet, comme nous pouvons le remarquer sur la figure 3.20, ces précipités se composent essentiellement de nickel. Bien qu’une détermination quantitative de la concentration d’éléments dans le précipité soit difficile, il apparaît clairement dans la figure 3.21 qu’il y a une déplétion de tous les autres éléments, et une ségrégation de titane et tungstène à l’interface précipité-matrice.

Bien que le précipité soit composé essentiellement de nickel, qui est l’élément ayant le numéro atomique le plus élevé parmi les éléments de la matrice (Co-Ni-Cr), dans le contraste du détecteur HAADF il apparaît sombre par rapport à la matrice. Ceci suggère que le nickel puisse renfermer entre ses colonnes un élément léger, pas détectable en EDX, qui abaisse la densité du précipité. Le béryllium pourrait jouer ce rôle.

Le NiBe est un composé intermétallique ayant une densité 6.37 g/cm^3 , une structure cristalline ordonnée B2 cubique centrée et un paramètre de maille de 0.262 nm [Tanner1988]. Ces informations sont résumées dans la figure 3.22. Le diagramme de phase nickel-béryllium est également présenté.

Le cliché de diffraction montré sur la figure 3.23a a été pris dans la région correspondant à l’image 3.23b. En plus des taches correspondant à la phase c.f.c. de la matrice Co-Cr, on observe des taches plus faibles associées aux précipités ayant une structure cubique centrée. Sur la figure 3.23c, l’image en champ sombre (DF) est générée en utilisant la tache de diffraction entourée sur le cliché de diffraction de la figure 3.23a.

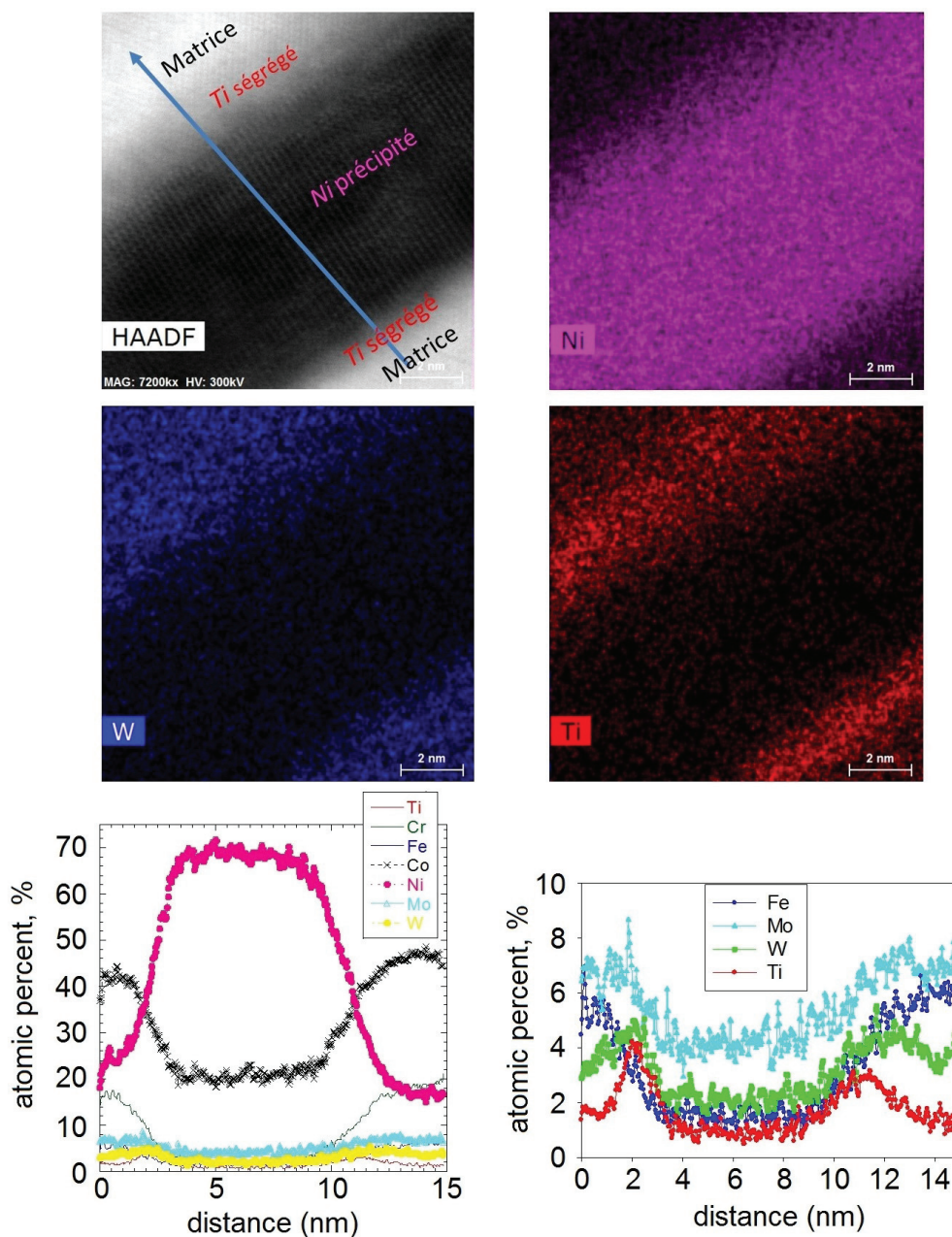


FIGURE 3.21 – Les spectres EDX, obtenu par balayage transversal sur le précipité *B* sur-vieilli, montrent l'enrichissement en nickel du précipité. Des pic de concentration pour le titane et le tungstène en correspondance des interfaces précipité-matrice sont également présentes (*FEI Titan Themis*).

Le logiciel de simulation par ordinateur "JEMS", mis au point par le professeur Pierre Stadelmann de l'EPFL [JEMS], a été utilisé pour simuler séparément les clichés de diffraction d'une matrice Co-Cr ayant un réseau c.f.c dans l'axe de zone [110], et d'une phase NiBe ayant un réseau c.c. sur l'axe [100]. Les calculs incluent les effets de diffraction dynamique, tels que

3.2. Imagerie à l'aide de la microscopie électronique en transmission

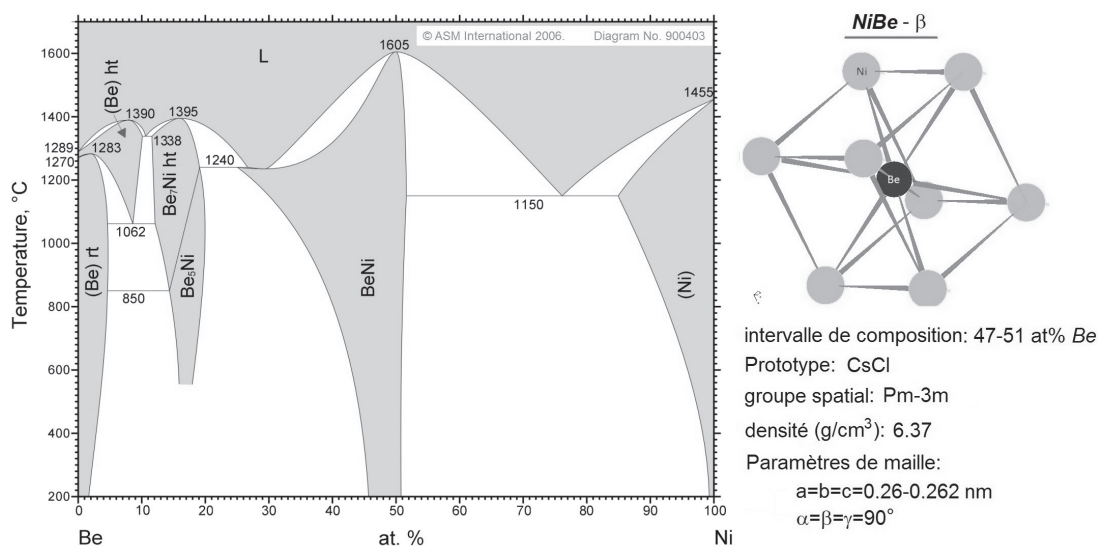


FIGURE 3.22 – Diagramme de phase du nickel-béryllium et représentation de la structure ordonnée B2 du NiBe dans la phase β .

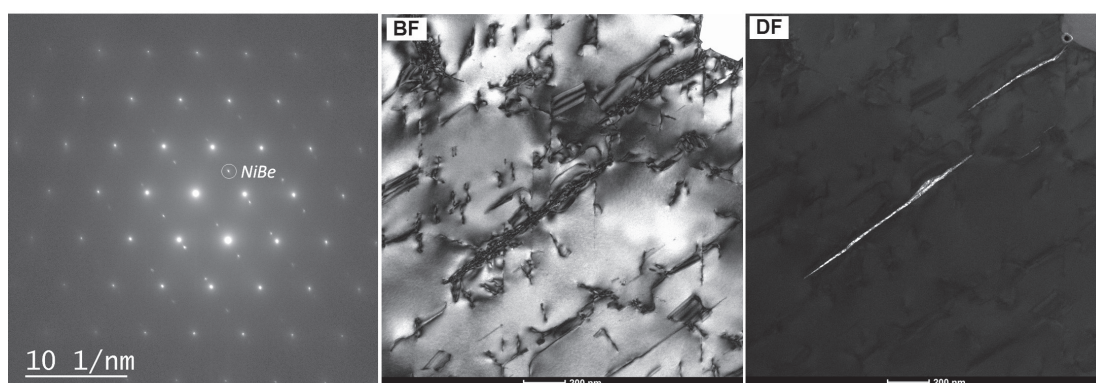


FIGURE 3.23 – a) Cliché de diffraction avec les précipités B sur-vieillis. On observe les taches de diffraction correspondant aux phases c.f.c de la matrice Co-Cr et c.c. des précipités NiBe. b) Image en champ clair de la région observée. c) Image en champ sombre générée en utilisant la tache entourée sur le cliché de gauche (FEI Talos).

l'épaisseur et la géométrie de diffraction. Les résultats présentés dans la figure 3.24 montrent une parfaite correspondance entre les clichés de diffraction simulés et celui enregistré au microscope.

L'analyse cristallographique de l'orientation des précipités B sur-vieillis, conduite à partir des images STEM (figure 3.25), suggère que ces précipités ont une relation de Bain ($\{010\}_{\text{c.c.}} \parallel \{010\}_{\text{c.f.c.}}$ et $[100]_{\text{c.c.}} \parallel [110]_{\text{c.f.c.}}$) avec la matrice. Bien que ces précipités diffèrent dans la relation d'orientation avec ceux précédemment observés dans les alliages Ni-Be [Liu1990], la constante de réseau mesurée (0.262 nm) et la structure ordonnée B2 sont les mêmes.

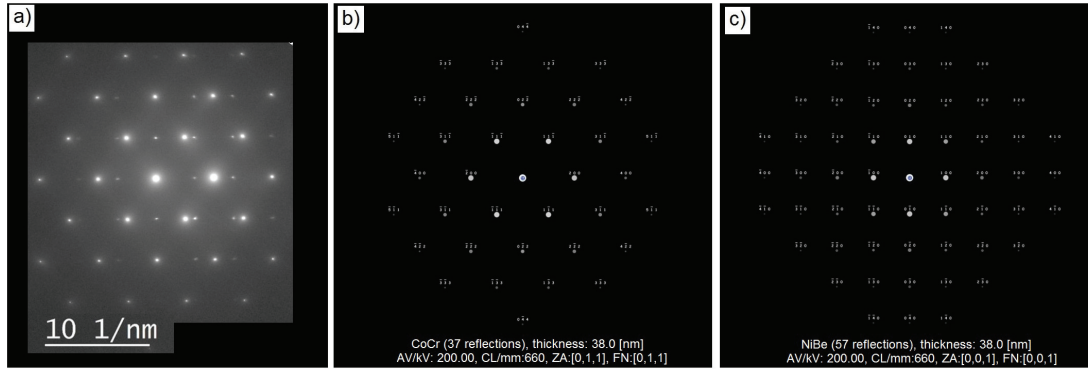


FIGURE 3.24 – a) Cliché de diffraction enregistré au microscope. b) Cliché de diffraction simulé pour une matrice Co-Cr ayant une structure c.f.c. c) Cliché de diffraction simulé pour une phase NiBe ayant une structure c.c.

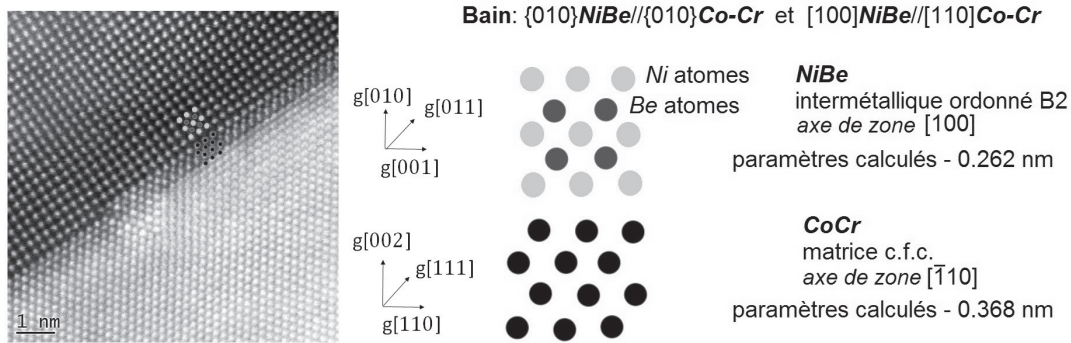


FIGURE 3.25 – Description de la relation d'orientation entre le précipité *B* sur-vieilli (NiBe) et la matrice (Co-Cr).

Pour se convaincre de la présence de béryllium entre les colonnes de nickel du précipité *B* sur-vieilli, des images IDPC (Integrated Differential Phase Contrast) ont été réalisées en utilisant un détecteur ADF (annular dark field) segmenté, et en intégrant les deux composantes du centre de masse de l'image donnée par le transfert d'impulsion du faisceau électronique à l'échantillon [Lazic2016]. Les images générées par IDPC sont le seul moyen de visualiser directement des éléments légers tels que le béryllium en STEM.

Sur la figure 3.27, la distance inter-atomique a été mesurée dans la matrice (fig. 3.27a), à l'interface (fig. 3.27b), et dans le précipité (fig. 3.27c). Notons que dans la matrice cette distance est égale à environ 0.24 nm, tandis que dans le précipité elle est égale à 0.26 nm. La présence du titane à l'interface matrice-précipité, où la distance intra-atomique mesurée est égale à 0.25 nm, fait que les contraintes de cohérence soient réduites. En même temps, nous pouvons envisager qu'elle produise une diminution de l'énergie d'interface, avec une stabilisation du précipité qui ne se dissout pas à haute température.

Suite à cette étude, il apparaît évident que les précipités *B*, ainsi que ceux dans l'état sur-vieilli,

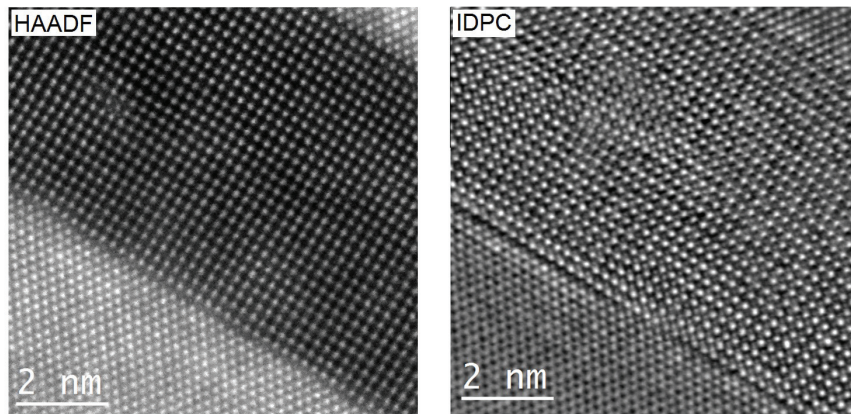


FIGURE 3.26 – Images d'un même précipité *B* sur-vieilli obtenues par HAADF et par IDPC (integrated differential phase contrast). L'image par IDPC montre des taches d'intensité entre les atomes de nickel, correspondant aux atomes de béryllium (*FEI Titan Themis*).

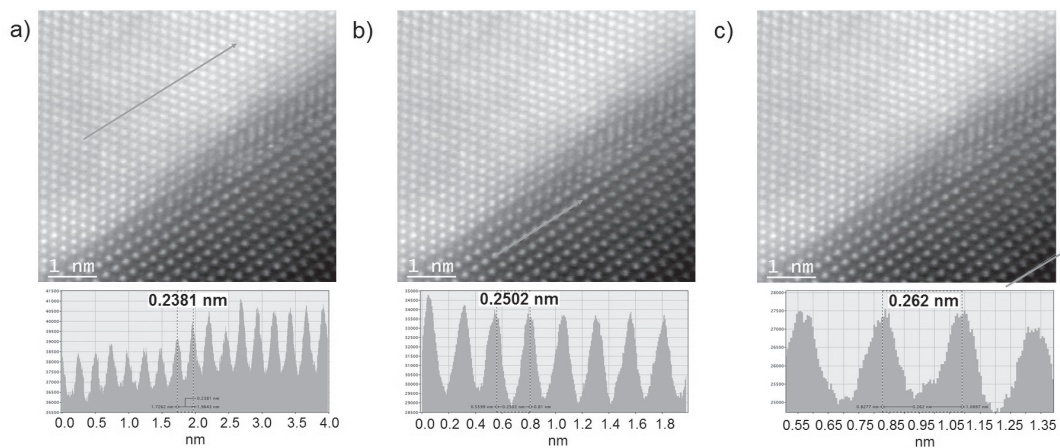


FIGURE 3.27 – a) distance inter-atomique mesurée dans la matrice. b) distance inter-atomique mesurée à l'interface. c) distance inter-atomique mesurée dans le précipité.

soient des composés intermétalliques NiBe ayant une structure cubique centrée. Le rôle du titane, qui ségrège à l'interface du précipité NiBe, est de réduire les contraintes de cohérence en élargissant le paramètre de réseau.

3.3 Imagerie à l'aide de la sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique nous permet de conduire une analyse chimique quantitative des précipités visualisés en microscopie électronique. Pour ces analyses, des échantillons issus de la variante avec béryllium sont traités thermiquement afin de reproduire les conditions conduisant aux maximums sur le PTE, déjà associés aux précipités *A* et *B*.

3.3.1 Traitement thermique à 550°C

Un fil dans l'état ST est recuit à 550°C pendant 2 heures, ce qui correspond au traitement thermique permettant l'apparition du premier maximum sur le PTE (précipitation A), et ensuite taillé sous forme d'une pointe pour l'analyse en SAT.

L'exploitation des données collectées au cours de la mesure permet d'obtenir une image topographique et chimique du matériau. La reconstruction en figure 3.28 du volume évaporé met en évidence la présence de petites particules de différente taille et composition.

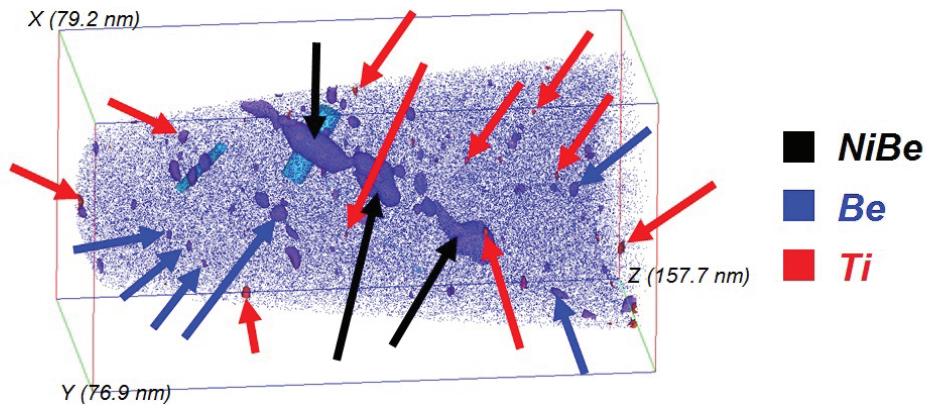


FIGURE 3.28 – Reconstruction tridimensionnelle du volume évaporé en SAT pour un échantillon de la variante "avec" béryllium, recuit à 550°C pendant 2 heures.

En particulier, dans le volume analysé nous distinguons des clusters riches en béryllium dont la taille est inférieure à 2 nm, des clusters nickel-béryllium de taille supérieure à 2 nm, et des clusters riches en titane encore plus petits. Or, ces beryllites dans la matière ne peuvent pas être associés aux précipités A qu'on sait se former aussi dans la variante sans béryllium. Plutôt, ces beryllites peuvent être les sites de germination des précipités B.

Concernant les précipités A, on ne peut pas exclure qu'ils soient les clusters de Ti ou des autres particules hors du volume analysé. Toutefois, la co-précipitation de ces beryllites à 550°C justifie la nécessité d'un recuit à la température de formation des précipités A, pour former les précipités B.

3.3.2 Traitement thermique à 700°C

Un fil dans l'état ST est recuit pendant 2 heures à 550°C, à 650°C, et finalement à 700°C. Ceci correspond à la séquence de recuits permettant l'apparition du deuxième maximum sur le PTE (précipitation B). Ensuite, des pointes sont issues du fil afin d'être analysées en SAT. La reconstruction du volume évaporé est donnée sur la figure 3.29a.

Des isosurfaces sont utilisées pour représenter des régions de concentration chimique donnée. Elles sont le résultat de la coloration des voxels de taille $(1 \times 1 \times 1) \text{ nm}^3$, où la concentration

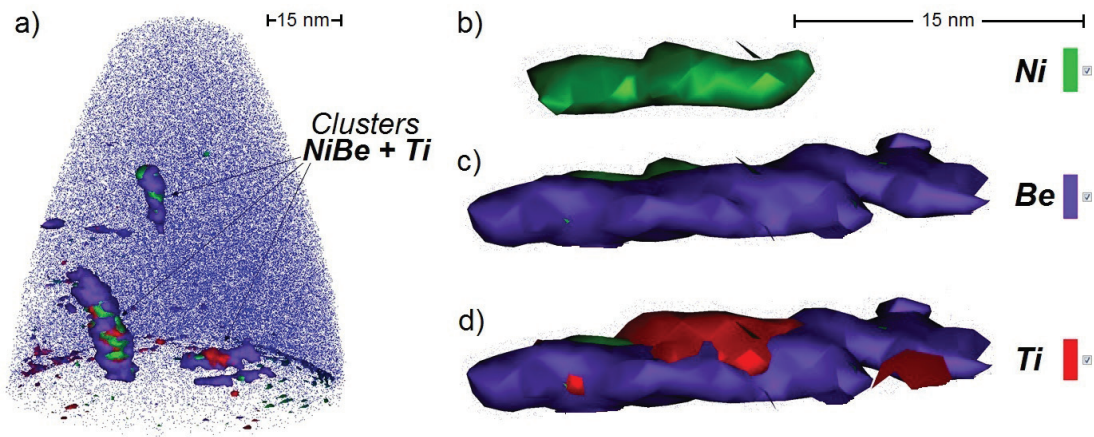


FIGURE 3.29 – a) Reconstruction tridimensionnelle du volume évaporé en SAT pour un échantillon de la variante "avec" béryllium, recuit pendant 2 heures à 550°C, à 650°C, et finalement à 700°C. Reconstruction d'un précipité obtenue par l'affichage successif des isosurfaces de nickel (b), béryllium (c), et titane (c).

atomique d'un élément dépasse une valeur fixée. Les valeurs fixées pour la création des isosurfaces sont 29.5% pour le nickel, 3.5% pour le béryllium, 3% pour le titane, tandis que les concentrations atomiques dans la composition de l'alliage sont 18.5-23.5 at.% pour le nickel, 0-2 at.% pour le béryllium, 1-2 at.% pour le titane. Le choix des valeurs supérieures aux concentrations de base signifie que les isosurfaces montrent des régions enrichies dans les éléments sélectionnés.

En accord avec les résultats obtenus par MET, elles mettent en évidence la présence de clusters NiBe entourés de Ti. Sur les figures 3.29b-c-d nous présentons une reconstruction plus détaillée d'un des précipités observés, faite par l'affichage successif des isosurfaces de nickel, de béryllium, et de titane.

Compte tenu des possibles distorsions dus aux effets de "local magnification", d'évaporation préférentielle et d'aberration [Miller1992, Miller2009], nous remarquons que les isosurfaces du nickel et du béryllium se superposent (fig.3.29b-c), signe que ces deux éléments occupent le même volume. Le titane, par contre, est localisé plutôt à la surface du précipité, c'est-à-dire à l'interface avec la matrice.

3.4 Propriétés mécaniques

Afin de suivre l'évolution macroscopique des propriétés mécaniques du matériau, en fonction des traitements thermiques conduisant aux deux stades de précipitations A et B, des mesures de dureté Vickers, ainsi que des essais de flexion à trois points, ont été effectués.

3.4.1 Dureté Vickers

Des mesures de dureté Vickers sont conduites sur les deux variantes du superalliage (sans et avec béryllium), en suivant la même stratégie que pour les mesures de pouvoir thermoélectrique.

Les courbes de dureté en fonction de la température de recuit sont représentées sur la figure 3.30. Elles sont obtenues sur des échantillons sans et avec béryllium dans les états initial AR et ST. Les échantillons sont soumis à des recuits successifs à température croissante pendant 20 minutes, puis trempés à l'eau et polis miroir avant chaque mesure.

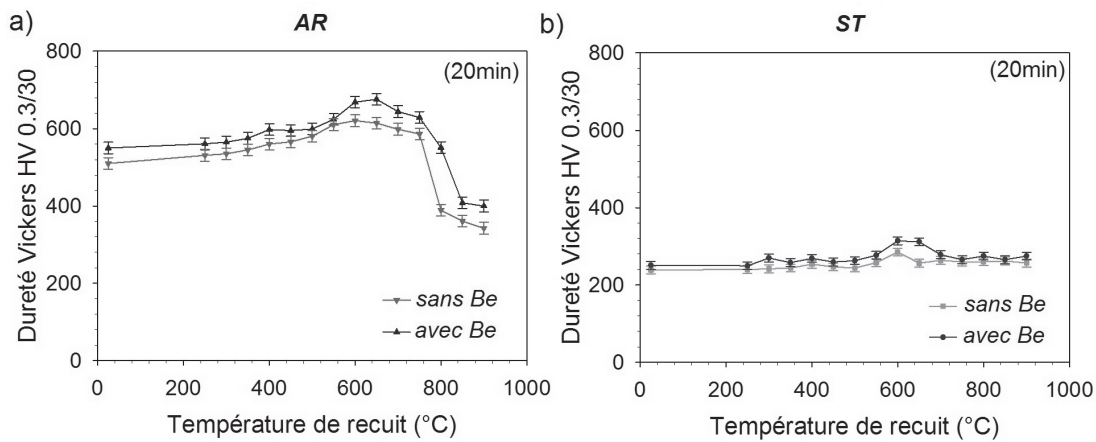


FIGURE 3.30 – Dureté en fonction de la température de recuit (20 minutes). a) Variation de la dureté pour l’alliage sans et avec béryllium, dans l’état initial AR. b) Variation de la dureté Vickers pour l’alliage sans et avec béryllium, dans l’état initial ST. Les barres d’erreur viennent d’une statistique sur au moins 10 empreintes.

En comparant les courbes de dureté sur la figure 3.30, avec les courbes de PTE sur la figure 3.1, on observe que la dureté augmente à la même température que le maximum sur le PTE (i.e. 600°C). En raison des résultats déjà obtenus en PTE et MET, cette augmentation de dureté est imputable à la formation des précipités *A*, qui réduisent la mobilité des dislocations.

Les courbes relatives aux échantillons dans l’état initial AR montrent aussi une chute de la dureté causée par la recristallisation au-dessus de 700°C, comme le montrent la taille des grains sur la figure 3.31. À ce propos, nous notons que dans la variante avec béryllium, la température de recristallisation est augmentée d’environ 50°C par rapport à la variante sans béryllium (figure 3.30a). Cette évidence sera confirmée par les mesures de spectroscopie mécanique. De plus, on peut quantifier le durcissement par solution solide dû à la présence du béryllium à environ +5% de la dureté. En effet, indépendamment de l’état initial, les courbes de la variante avec Be se situent sur des valeurs régulièrement plus élevées que la variante sans Be.

Dans le but d’évaluer l’impact de précipités *B* sur la dureté, ainsi que d’essayer de maximiser

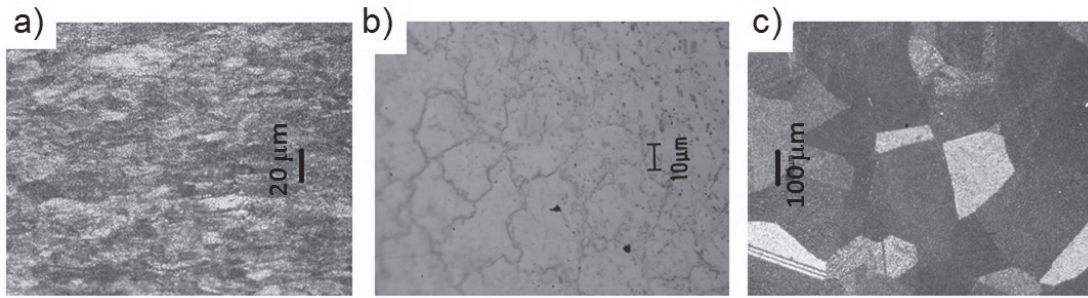


FIGURE 3.31 – Taille des grains pour différentes températures de recuit : a) échantillon AR sans recuit ; b) après recuit pendant 20 minutes jusqu'à 800°C ; c) après traitement de mise en solution pendant 5 minutes à 1200°C.

la dureté, nous avons choisi d'introduire ces précipités après traitement de mise en solution et avant écrouissage.

Ce choix est motivé par le fait que les précipités *B* se forment avec une séquence de traitements, et à une température pour laquelle la plupart de dislocations sont restaurées, tandis que le niveau de dureté est plus élevé pour des échantillons écrouis (cf. figure 3.30). Éviter de devoir former les précipités *B* après laminage, nous permet de garder le durcissement par écrouissage introduit par laminage à froid.

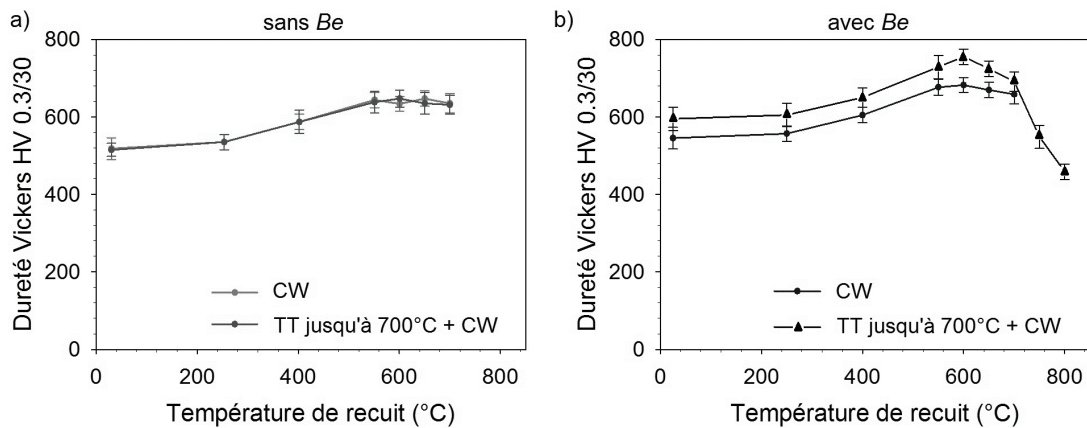


FIGURE 3.32 – Dureté en fonction de la température de recuit (20 minutes) en présence des précipités *B*. a) Dans l'alliage sans béryllium, où les précipités *B* ne se forment pas, la séquence des traitements thermomécaniques responsable des précipités *B* n'a aucune d'influence sur la dureté, qui ne peut être augmentée qu'avec les précipités *A*. b) Variation de la dureté Vickers pour l'alliage avec béryllium. La présence des précipités *B* apporte une première augmentation du niveau de dureté par rapport au béryllium en solution solide. Le maximum de dureté est obtenu en ajoutant encore la précipitation *A*.

Idéalement, à condition de ne pas avoir utilisé tous les éléments nécessaires à la précipitation *A*, le laminage en présence de précipités *B* nous donne l'occasion de pouvoir former encore

Chapitre 3. Résultats expérimentaux

les précipités *A*, tout en garantissant le durcissement par écrouissage. L'état initial des échantillons avec les précipités *B* est obtenu par la séquence de traitements thermomécaniques ici résumée : traitement de mise en solution (5 minutes à 1200°C) ; recuits ciblés pendant 2 heures jusqu'à 700°C pour former les précipités *B* (2h à 550°C, 2h à 650°C et 2h à 700°C) ; laminage à froid (taux de déformation : 50% sur la section).

La même séquence est menée sur des échantillons de la variante "sans Be", juste pour confirmer que les différences qui sortent ne sont pas imputables aux traitements thermomécaniques eux-mêmes, mais aux précipités *B* qui en résultent dans la variante avec Be. Les courbes de la figure 3.32 confirment ce qu'on savait déjà depuis les mesures de PTE, c'est-à-dire que les précipités *B* ne se forment que dans la variante avec béryllium (étant donné qu'ils sont des composés intermétalliques NiBe), et que leur formation n'empêche pas de reformer successivement les *A*. De plus, la présence des précipités *B* apporte une augmentation de la dureté d'environ +5% par rapport à la seule présence du béryllium en solution solide (au totale presque +10% de dureté par rapport à la variante "sans Be").

Sur la figure 3.33 sont résumées les valeurs de dureté pour des échantillons sans et avec béryllium. Dans ce cas, chaque échantillon est soumis à des traitements thermomécaniques ciblés afin d'obtenir les différents stades de précipitations et leurs combinaisons. L'état de départ commun à tous est le traitement de mise en solution (ST) pour homogénéiser la matrice et porter les éléments d'alliage en solution solide. Voici le schéma des traitements thermomécaniques subi par chaque échantillon :

- sans Be : ST + CW
- sans Be : ST + CW + *A*
- avec Be : ST + CW
- avec Be : ST + *B* + CW
- avec Be : ST + $B_{\text{sur-vieilli}}$ + CW
- avec Be : ST + CW + *A*
- avec Be : ST + *B* + CW + *A*

Le taux de déformation appliqué par le laminage à froid (CW) correspond à une réduction de 50% sur la section. Les précipités *B* dans la variante avec Be sont introduits après traitement de mise en solution, mais avant laminage à froid, par recuits successifs de 2 heures à 550°C, 650°C et 700°C (et encore 800°C pour les *B* sur-vieillis). Les précipités *A* sont formés directement avec un recuit à 550°C pendant 2 heures.

Chaque valeur affichée est le résultat d'une statistique sur au moins 20 empreintes distribuées normalement autour de la valeur moyenne, et reproduit sur 3 éprouvettes distinctes.

L'histogramme de la figure 3.33 permet une première analyse visuelle : la variante avec Be atteint des valeurs de dureté plus élevées que la variante "sans Be", et le maximum de la dureté est obtenu avec le béryllium sous-forme de précipités *B* en synergie avec les précipités *A* et le durcissement par écrouissage (CW).

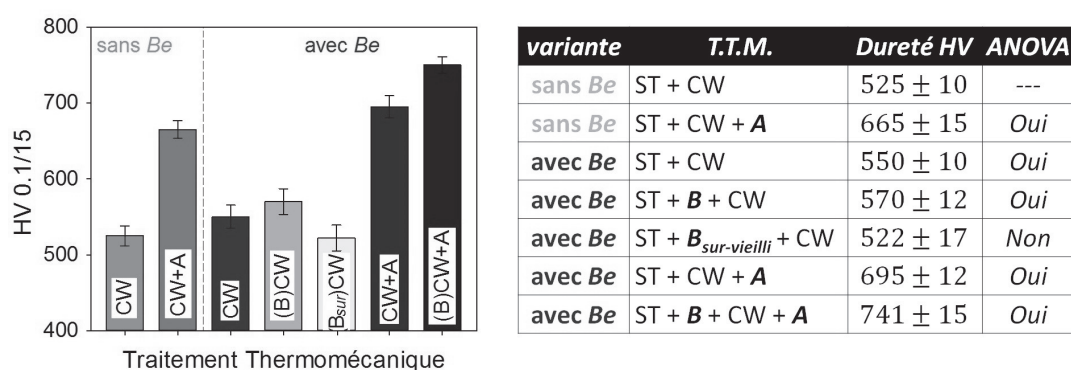


FIGURE 3.33 – Dureté en fonction du traitement thermomécanique subi par des échantillons dans les variantes sans et avec béryllium. L'analyse de la variance confirme que les différences de dureté parmi les différents échantillons sont statistiquement significatives, donc imputables à un effet réel des précipités.

Test ANOVA

À partir des mesures sur des échantillons issus de différents traitements thermiques, on se pose la question de savoir si le traitement thermique améliore de manière significative les propriétés mécaniques. Pour faire ceci, nous nous appuyons sur l'analyse de la variance (ANOVA), un test statistique permettant de vérifier que plusieurs échantillons sont issus d'une même population. Ce test s'applique lorsqu'on mesure une ou plusieurs variables explicatives catégorielles qui ont de l'influence sur la distribution d'une variable continue expliquée.

L'état de l'échantillon, i.e. le traitement thermomécanique subi, est la variable explicative discrète (ou facteur de variabilité), qui peut prendre 7 valeurs différentes (sans Be :ST+CW, sans Be :ST+CW+A, avec Be :ST+CW, avec Be :ST+B+CW, avec Be :ST+B_{sur-vieilli}+CW, avec Be :ST+CW+A, avec Be :ST+B+CW+A), tandis que la dureté (ou le module et la limite élastique dans la suite) est la variable expliquée. Afin que l'analyse de variance soit valide, les populations doivent satisfaire le test de Fisher sur la normalité des distributions et l'indépendance des échantillons.

Dans notre cas, l'hypothèse nulle revient à considérer que tous les échantillons ont la même dureté (au facteur aléatoire près) quel que soit le traitement thermique. L'hypothèse alternative revient à considérer qu'un échantillon a une dureté significativement différente de celle de la population de référence.

Pour faire le point sur le résultat de ces tests statistiques, il faut comparer la valeur-p à un seuil préalablement défini (traditionnellement 0.05). Si la valeur-p est inférieure à ce seuil, on rejette l'hypothèse nulle en faveur de l'hypothèse alternative, et le résultat du test est déclaré "statistiquement significatif". Dans le cas contraire, si la valeur-p est supérieure au seuil, on ne rejette pas l'hypothèse nulle, et on ne peut rien conclure quant aux hypothèses formulées.

L'analyse de variance, conduite avec une valeur- p fixée à 0.05, montre que les différences entre les groupes d'échantillons sont statistiquement significatives (cf. OUI dans la tableau ANOVA de la figure 3.33), et donc imputables à un effet réel des traitements thermomécaniques (voire des précipités) sur la dureté. Les variations sont évaluées par rapport à la variante sans béryllium dans l'état CW (sans Be :ST+CW).

La seule présence en solution solide du béryllium durcit ce superalliage d'environ +5%. Le béryllium sous forme de précipités B augmente la dureté d'environ +10%, tandis que les précipités B sur-vieillis ne semblent pas avoir un impact sur la dureté. Cet effet s'explique par le fait que les précipités B sur-vieillis ont des énergies d'interface inférieures à celles de leurs précurseurs B , à cause du titane ségrégré. Les plus faibles contraintes de cohérence générées, rendent ces précipités plus facilement cisailables, et donc des obstacles moins efficaces pour les dislocations (cf. la figure 3.19 où des traces du passage de dislocations sont visibles). En fait, suivant sa nature, une précipitation peut augmenter ou diminuer la dureté.

Cependant, c'est la formation de précipités A qui a le plus grand effet, en augmentant la dureté du matériau de plus de +25%. La présence simultanée de deux précipités A et B augmente la dureté du superalliage à son niveau maximal, avec un durcissement accru de 40%.

3.4.2 Flexion à trois points

Dans le but d'évaluer les améliorations des propriétés mécaniques de ce superalliage, des essais de flexion à trois points ont été menés seulement sur la variante avec béryllium qui montre, depuis le départ, des valeurs de dureté plus élevées que la variante sans béryllium. De plus, seule la variante avec Be est concernée par la formation des précipités B .

Des échantillons en forme de plaquettes de section rectangulaire sont obtenus, après traitement de mise en solution, par laminage à froid, à partir d'un fil de diamètre 0.9 mm. Ceux contenant les B sont recuits pendant 2 heures à 550°C, 650°C et à 700°C, puis laminés à froid. Ensuite les lames sont soumises au recuit nécessaire pour induire la précipitation A . Finalement, quatre types d'échantillons sont analysés : dans l'état écroui (CW) ; avec les précipités B ; avec les précipités A ; avec les deux stades de précipitation B et A .

La caractérisation dimensionnelle des échantillons est accomplie à l'aide d'un palpeur pour la mesure de l'épaisseur, tandis que la largeur est mesurée par microscope de mesure MM-200 de Nikon. Les résultats sont réunis sur la figure 3.34.

Bien que les passages au laminoir ont été les mêmes pour tous les échantillons, l'épaisseur finale des lames varie de 0.168 mm (largeur 1.354 mm) pour les fils ne contenant pas les précipités B , à 0.173 mm (largeur 1.339 mm) pour les fils laminés en présence des précipités B . Cette petite différence peut être imputée à la dureté plus élevée des fils incluant les précipités B , traduisible en une compressibilité réduite. Pourtant, le taux de déformation correspond à une réduction d'environ $64\% \pm 0.5\%$ sur la section. La distance entre les appuis est réglée à 7.00 mm, et les tests sont accomplis à vitesse de déplacement constante (1.5 mm/min).

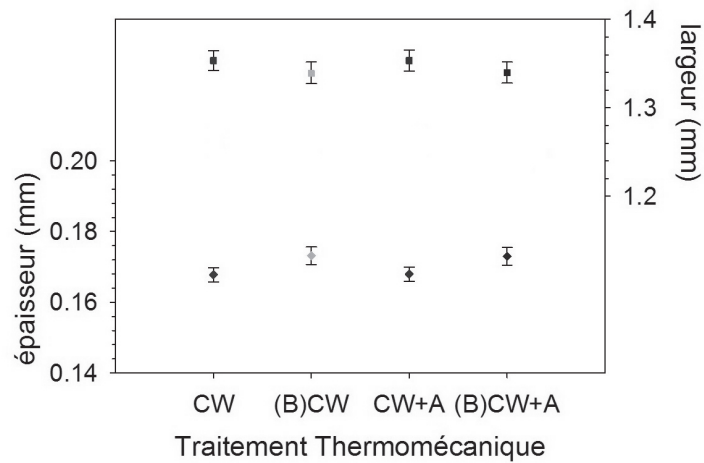


FIGURE 3.34 – Caractérisation dimensionnelle des échantillons analysés en flexion à trois points.

À partir des courbes force-déplacement mesurées, les courbes contrainte-déformation sont obtenues à l'aide des relations (2.30) et (2.31). Les courbes σ - ϵ que l'on obtient sont présentées sur la figure 3.35a, et révèlent une fragilisation du matériau induite par les précipités *A*. Ces courbes permettent aussi d'estimer les valeurs du module et de la limite élastique.

Le module élastique est calculé par la pente de la courbe σ - ϵ de chaque éprouvette, entre les valeurs de déformation 0.0005 et 0.0025, en accord avec les normes internationales [ISO178]. Pour la limite d'élasticité, nous avons tenu compte de l'écart entre la courbe élastique idéale σ - ϵ , calculée au moyen du modèle élastique classique à partir du module ($\sigma = E_f \cdot \epsilon$), et la courbe expérimentale. Idéalement, cet écart devrait être zéro, et augmenter dès que l'on sort du domaine de validité de la théorie élastique. La limite élastique est donnée par la valeur de la contrainte de flexion, pour laquelle l'écart dépasse un seuil limite (10 MPa), comme évoqué par les exemples en figure 3.35b.

Les valeurs de module et de la limite élastique sont acquises sur 11 éprouvettes pour chaque type d'échantillon. Les résultats statistiques des données, ayant une distribution normale, sont résumés sur la figure 3.36. La représentation en box-plot permet une première analyse visuelle, tandis que, puisque nous cherchons à comparer l'effet des précipités, l'analyse de la variance nous permet de discriminer si les différences entre groupes sont statistiquement significatives.

Si l'on se rapporte à la figure 3.36a, nous constatons que les précipités *A* augmentent le module élastique, tandis que les précipités *B* le diminuent, dans une moindre mesure. En particulier, les précipités *A* augmentent le module d'environ 49 GPa (+23%) et les précipités *B* l'abaissent de 8 GPa (-4%). Aucune interaction entre les deux précipités n'est aperçue, et toutes les variations sont statistiquement significatives par rapport au groupe de contrôle dans l'état CW.

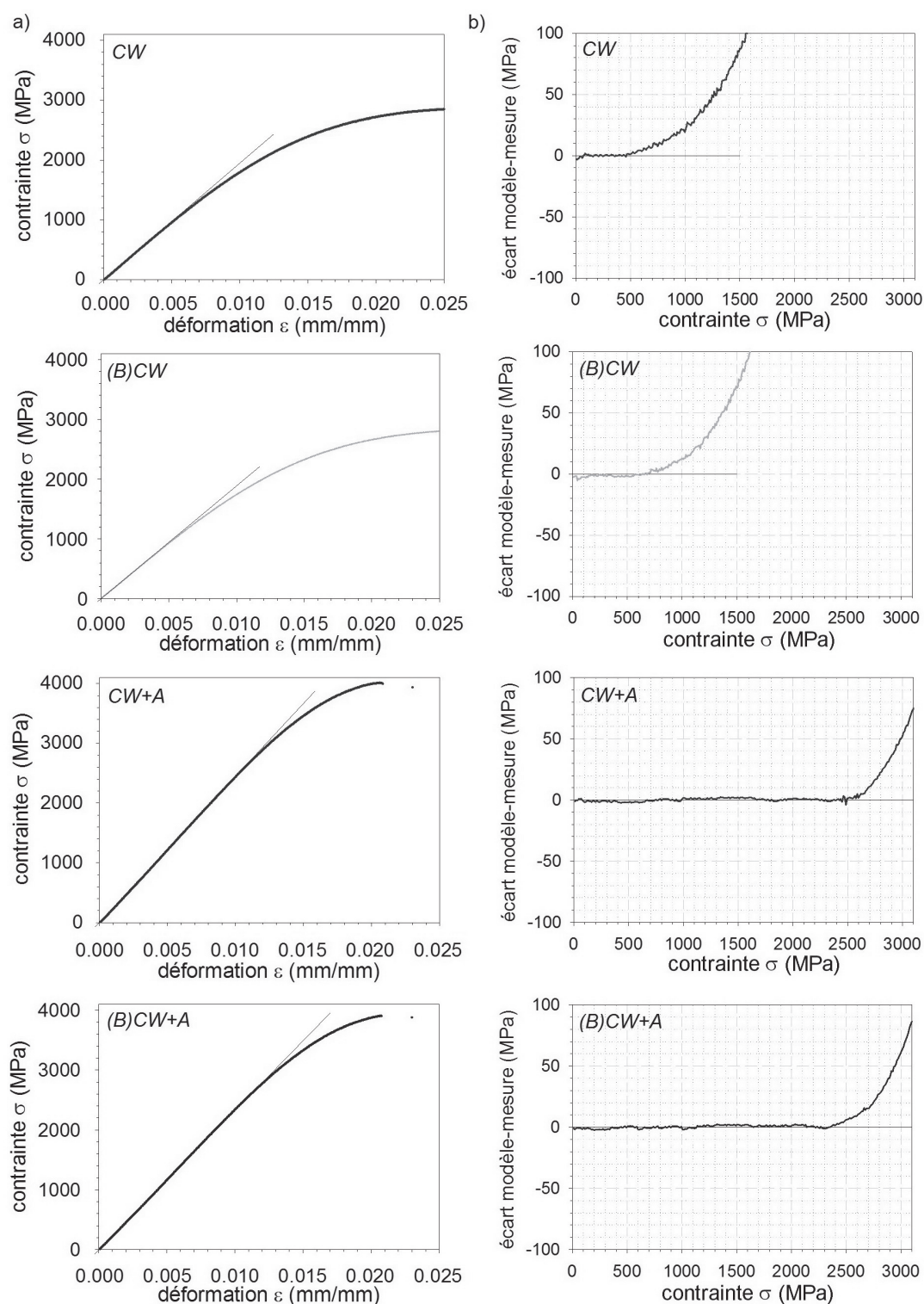


FIGURE 3.35 – a) Courbes contrainte-déformation obtenues par essais de flexion à trois points sur différents groupes d'échantillons. b) Écart entre la courbe du modèle élastique calculée à partir du module et la courbe expérimentale.

En accord avec les résultats de la figure 3.36b, les précipités *A* ont un effet considérable sur la limite élastique de +1900 MPa, soit environ +250%, alors que les précipités *B* n'ont pas d'effet significatif indépendant. En revanche, nous constatons un faible effet coopératif d'environ 100 MPa : les précipités *B* augmentent la limite élastique en absence de *A* et la diminuent de la même valeur en présence de *A*. Cependant, ces variations détectées en présence de précipités *B* ne sont pas statistiquement significatives, comme indiqué sur les tableaux ANOVA en figure 3.36a et 3.36b. En fait, puisque la valeur-*p* n'est pas inférieure au seuil préalablement défini (0.05), on ne peut rien conclure quant aux hypothèses formulées, et donc les petites différences entre ces groupes d'échantillons ne peuvent pas être associées à la présence des précipités *B*.

Nous concluons que les précipités *A* augmentent à la fois le module et la limite élastique, sans interagir avec les précipités *B* qui, par contre, diminuent légèrement le module élastique sans influencer significativement la limite élastique.

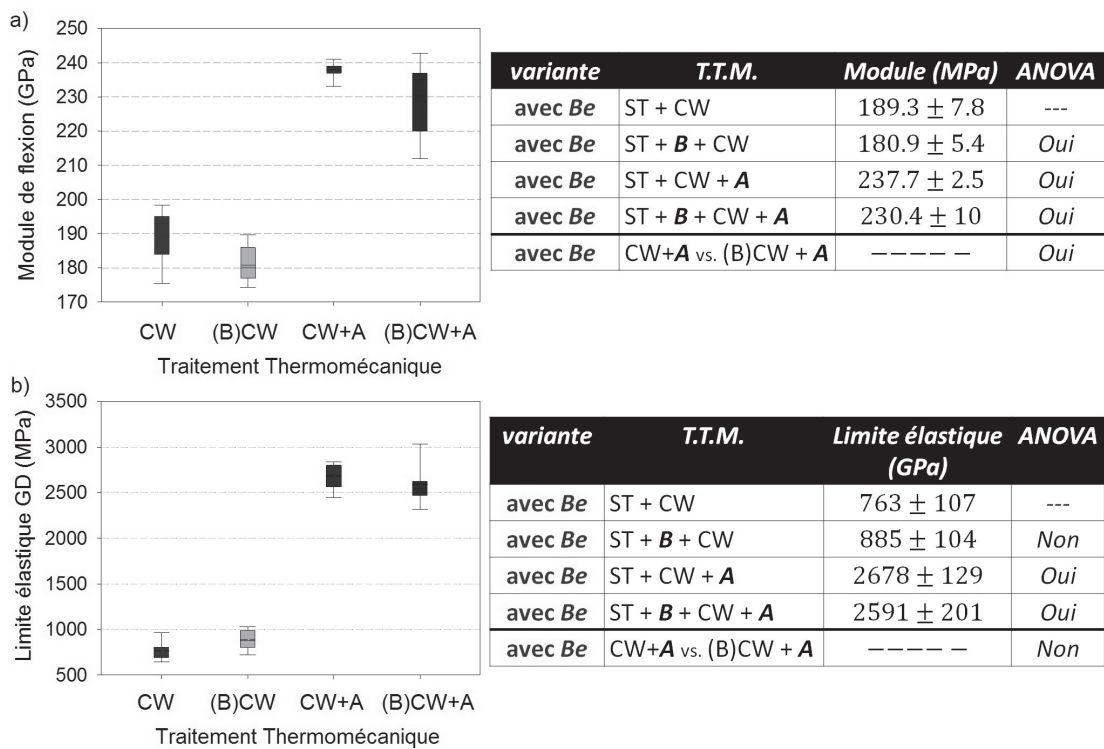


FIGURE 3.36 – Représentation en box-plot des modules (a) et des limites élastiques (b) pour les différents groupes d'échantillons. Les tables résument les valeurs et les conclusions de l'analyse de la variance permettant de discriminer quand les différences entre groupes sont statistiquement significatives. Puisque nous cherchons à comparer l'effet des précipités, le groupe CW est choisi comme population de référence pour le test ANOVA.

3.5 Spectroscopie mécanique

La spectroscopie mécanique permet de mieux modéliser les mécanismes microscopiques à la base de l'évolution des propriétés mécaniques que l'on vient d'exposer. Des mesures du frottement intérieur et du module dynamique sont conduites à la fois en fonction de la température et de la fréquence à l'aide des installations décrites au paragraphe § 2.2.1.

3.5.1 Variation du module dynamique

Des mesures du frottement intérieur et du module dynamique sont réalisées dans un pendule de torsion en mode libre, au cours de montées et descentes en température à vitesse imposée. La plage des températures balayées est comprise entre la température ambiante et 650°C. Sur la base des résultats obtenus par PTE, des cycles de chauffage et de refroidissement, séparés par des recuits isochrones de 20 minutes à températures croissantes, sont réalisés in situ dans le pendule sur des échantillons dans les états CW et ST, pour les deux variantes "sans" et "avec" béryllium. Les recuits sont accomplis de 250°C jusqu'à 650°C, par intervalle de 50°C.

Une représentation schématique du cycle thermique imposé au cours des mesures est donnée sur la figure 3.37. Rappelons ici, que par convention on utilise le rouge pour le chauffage et le bleu pour le refroidissement. La vitesse de chauffage et de refroidissement est fixée à ± 1 K/min, ce qui permet d'avoir une bonne régulation de la température et limiter les évolutions de la microstructure pendant la mesure. L'amplitude maximale de déformation de l'échantillon en torsion est fixée à $1 \cdot 10^{-4}$.

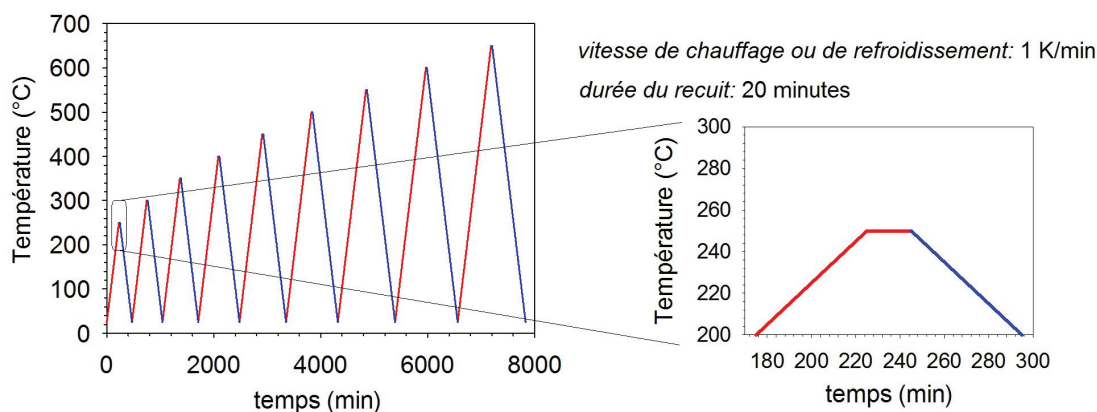


FIGURE 3.37 – Représentation schématique du cycle thermique imposé au cours des mesures du FI et du module dynamique en fonction de la température. Des cycles de chauffage et de refroidissement successifs sont séparés par des recuits isothermes pendant 20 minutes à températures croissantes.

Les courbes de frottement intérieur et module obtenues pour les échantillons dans l'état CW sont présentées dans la figure 3.38. Sur les figures 3.38a et 3.38b, on observe une baisse du frottement intérieur lors du premier chauffage, associée à un changement de la pente sur la

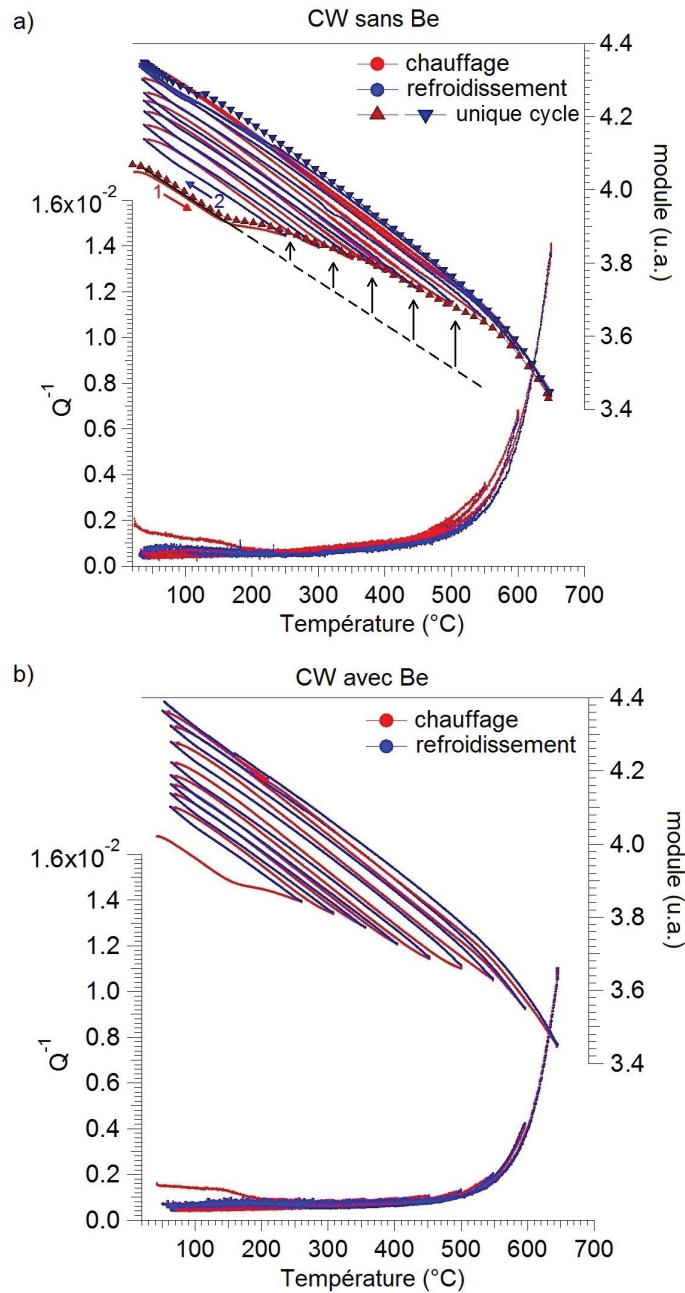


FIGURE 3.38 – Mesures de FI et de module dynamique en fonction de la température réalisés pendant des cycles de chauffage et refroidissement à vitesse imposée de ± 1 K/min, séparés par des recuits isochrones de 20 minutes à températures croissantes. a) Spectres observés sur la variante sans béryllium dans l'état CW. La courbe du module dynamique obtenue lors d'un cycle chauffage-refroidissement en continu (± 1 K/min) reproduit l'évolution du module obtenue au cours des cycles chauffage-refroidissement séparés par des recuits intermédiaires. La ligne pointillée représente une variation linéaire du module lors du chauffage. b) Spectres observés sur la variante avec béryllium dans l'état CW.

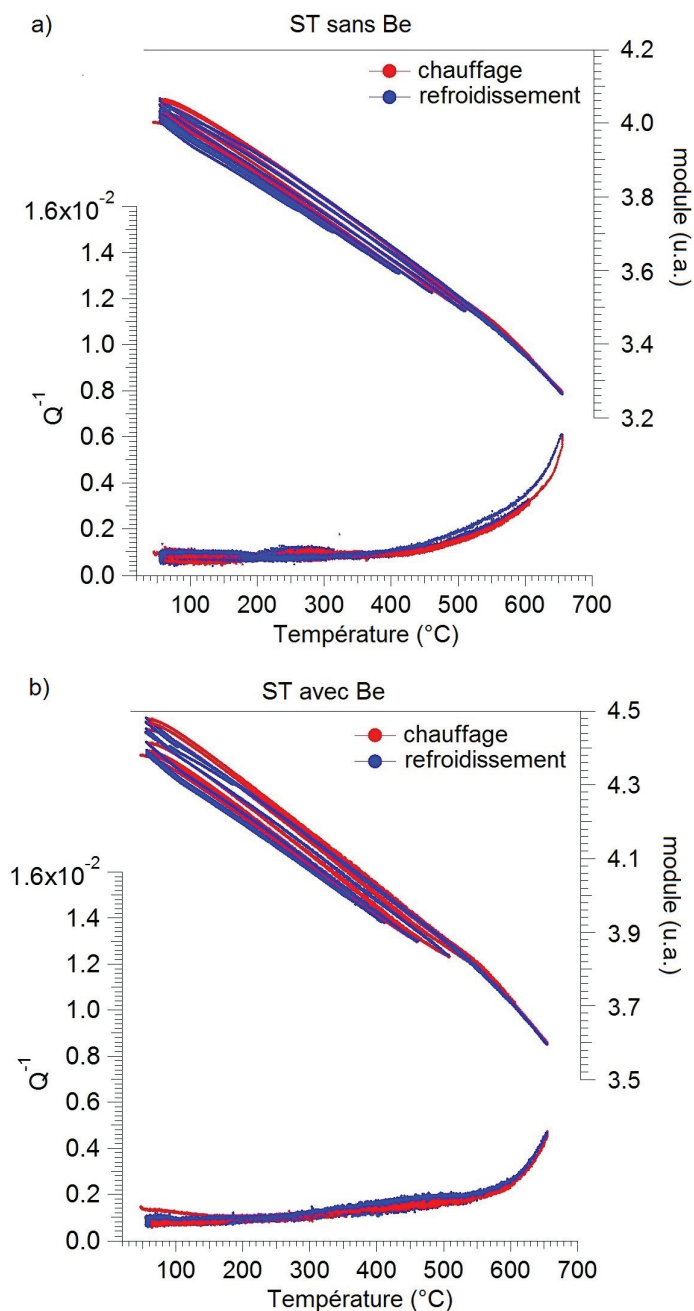


FIGURE 3.39 – Mesures de FI et de module dynamique en fonction de la température réalisés pendant des cycles de chauffage et refroidissement à vitesse imposée (± 1 K/min), séparés par des recuits isochrones de 20 minutes à températures croissantes. a) Spectres observés sur la variante sans béryllium dans l'état ST. b) Spectres observés sur la variante avec béryllium dans l'état ST.

courbe du module dynamique autour de 150°C. Aussi bien que pour les mesures du PTE, ces évolutions peuvent s'expliquer par la restauration des dislocations en excès introduites lors de

l'écrouissage.

Ensuite, l'évolution du frottement intérieur se poursuit sur des courbes stables tendant à se noyer dans le fond exponentiel qui apparaît à haute température, tandis que nous distinguons un effet irréversible sur le module dû aux cycles thermiques pour les deux variantes "sans" et "avec" Be. En fait, au cours du refroidissement suivant chaque recuit, la courbe du module revient toujours sur des valeurs plus élevées.

Un cycle chauffage-refroidissement est réalisé en continu de la température ambiante jusqu'à 650°C sur un nouvel échantillon. La courbe obtenue pour le module dynamique, superposée aux spectres de la figure 3.38a, reproduit l'évolution du module obtenue au cours des cycles chauffage-refroidissement séparés par des recuits intermédiaires. Cet effet suggère que les variations permanentes du module dynamique dépendent essentiellement de changements microstructuraux.

Les mêmes cycles de mesures sont réalisés sur des échantillons dans l'état ST, dont les spectres sont montrés sur la figure 3.39. L'aspect général des spectres n'est pas modifié par le traitement de mise en solution. Cependant, nous constatons que les échantillons ST ne montrent ni la baisse initiale du frottement intérieur ni le changement de pente sur la courbe du module dynamique lors du premier chauffage. De plus, le module dynamique ne varie pas pour des recuits à des températures inférieures à 450°C et le fond exponentiel qui apparaît à haute température reste sur des valeurs plus basses que dans l'état CW.

Afin de mieux visualiser l'évolution du module produite par les recuits réalisés par pas de 50°C entre 250°C et 650°C, les variations du module par rapport à sa valeur initiale sont mesurées à température ambiante et présentées sur la figure 3.40.

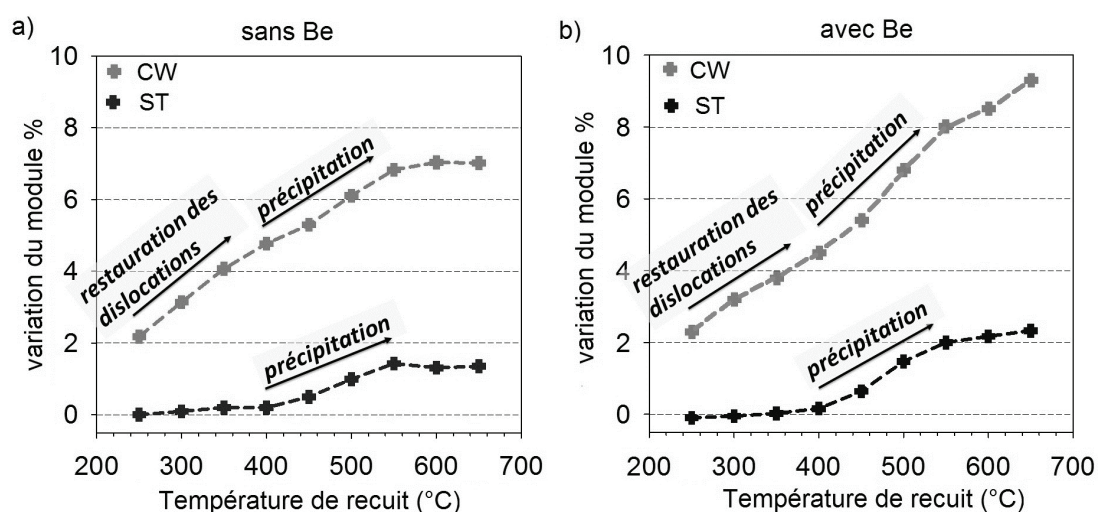


FIGURE 3.40 – Variations du module dynamique mesurées à température ambiante après recuits isothermes réalisés entre 250°C et 650°C pendant 20 minutes. a) Variante sans beryllium dans les états ST et CW. b) Variante avec beryllium dans les états ST et CW.

Nous remarquons que dans l'état CW, les premiers recuits réalisés entre 250°C et 400°C produisent une variation significative du module dynamique en raison de la restauration des dislocations introduites lors de l'écroutissage. En fait, le module d'un cristal contenant des dislocations est inférieur au module du même cristal sans dislocations, et le défaut du module dû aux dislocations dépend de la densité de dislocations ($\Delta\mu/\mu \approx -\beta\Lambda l^2$, avec μ le module de cisaillement en absence des dislocations, $\Delta\mu$ la différence entre les modules avec et sans dislocations, β une constante numérique, Λ la densité totale des dislocations et l leur longueur libre.) [Nowick1972].

Pour corroborer cette interprétation, nous constatons que dans le même domaine de température, aucune variation du module ne se produit dans l'état ST, où les échantillons sont recristallisés. Par contre, une variation du module dérivant des recuits ultérieurs réalisés à partir de 450°C est observée à la fois dans l'état ST et CW. Cette augmentation est imputable à la précipitation A , et le mécanisme lié à ce durcissement est analysé dans le prochain paragraphe.

3.5.2 Effet de l'amplitude de déformation

Les spectres obtenus en fonction de l'amplitude de la déformation appliquée offrent une façon intéressante d'étudier les mécanismes d'interaction entre les dislocations et les défauts qui en modifient fortement la mobilité, tels que les précipités.

Généralement, les courbes obtenues par la mesure du frottement intérieur en fonction de l'amplitude (ADIF Amplitude-Dependant Internal Friction), comme celle schématisée sur la figure 3.41, peuvent être décomposées en deux parties : une première partie étant indépendante de l'amplitude (ϕ_i), et une deuxième partie exhibant une augmentation avec l'amplitude de la déformation imposée (ϕ_d).

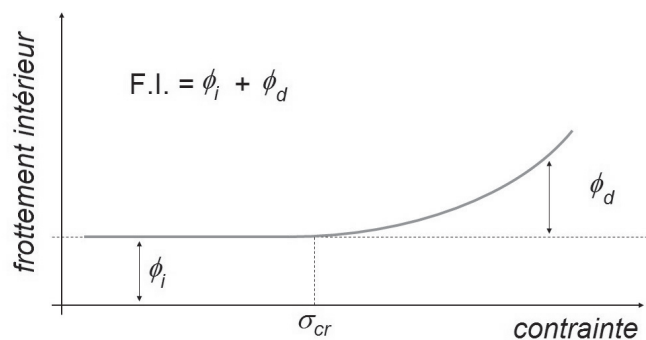


FIGURE 3.41 – Représentation schématique de l'évolution du FI en fonction de l'amplitude de la contrainte appliqué.

Parmi les mécanismes d'interaction dislocations-défauts ponctuels donnant lieu à une dépendance en amplitude, nous distinguons le désancrage des dislocations des défauts ponctuels,

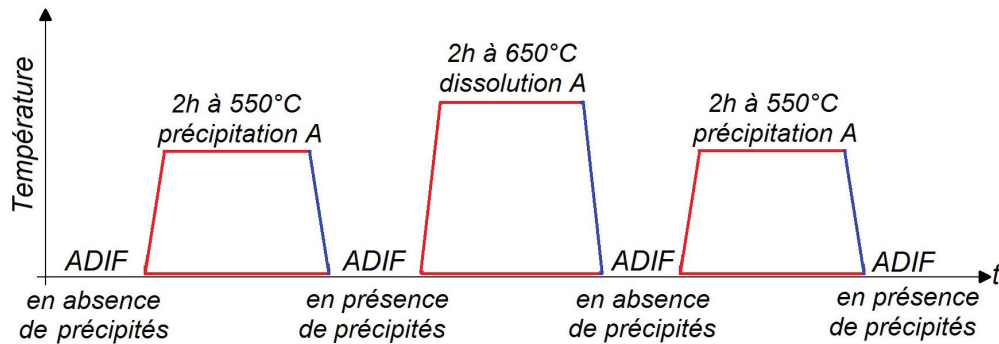


FIGURE 3.42 – Représentation schématisée des traitements thermiques réalisés dans le pendule pour les mesures ADIF. La séquence des mesures a permis d'obtenir des spectres ADIF avant et après formation et dissolution des précipités A.

et le mouvement des dislocations à travers un nuage de défauts ponctuels situés sur leurs plans de glissement [Gremaud2001].

Pour une meilleure compréhension des mécanismes microscopiques responsables du durcissement par les précipités A, des mesures ADIF sont réalisées à la température ambiante sur des échantillons initialement dans l'état CW, avant et après traitement thermique induisant la précipitation A. Tous les traitements thermiques sont réalisés in situ dans le pendule et résumés sur la figure 3.42.

Sur les figures 3.43 et 3.44 sont représentés les spectres ADIF réalisés à la température ambiante pour les deux variantes sans et avec béryllium, avant et après les traitements thermiques induisant la précipitation A. Les résultats de cette procédure confirment la réversibilité de la précipitation A, qui est suivie par une dissolution des précipités à plus haute température.

En comparant les courbes 1 et 3 avec les courbes 2 et 4, nous constatons que le recuit produisant la précipitation A modifie fortement la dépendance du frottement intérieur sur l'amplitude de la déformation.

Les courbes réalisées avant recuit à 550°C et après recuit à 650°C (c'est-à-dire les courbes 1 et 3) sont caractérisées par la présence d'une valeur de seuil au-delà de laquelle le frottement intérieur augmente rapidement avec l'amplitude de la déformation imposée, tandis que sur les courbes 2 et 4, obtenues après recuit à 550°C pendant 2 heures, le frottement intérieur reste presque constant sur la totalité du domaine de déformation. En outre, les recuits à 550°C produisent une augmentation du module dynamique comparable à celle déjà mesurée (cf. courbe 1" avec 2" et courbe 3" avec 4"). Cette augmentation est compatible avec un phénomène de précipitation.

En plus du changement sur l'évolution du frottement intérieur, le recuit à 550°C sur l'échantillon CW produit une baisse globale du niveau du frottement intérieur due à la restauration des dislocations décrite auparavant. En effet, du moins en première approximation, la partie

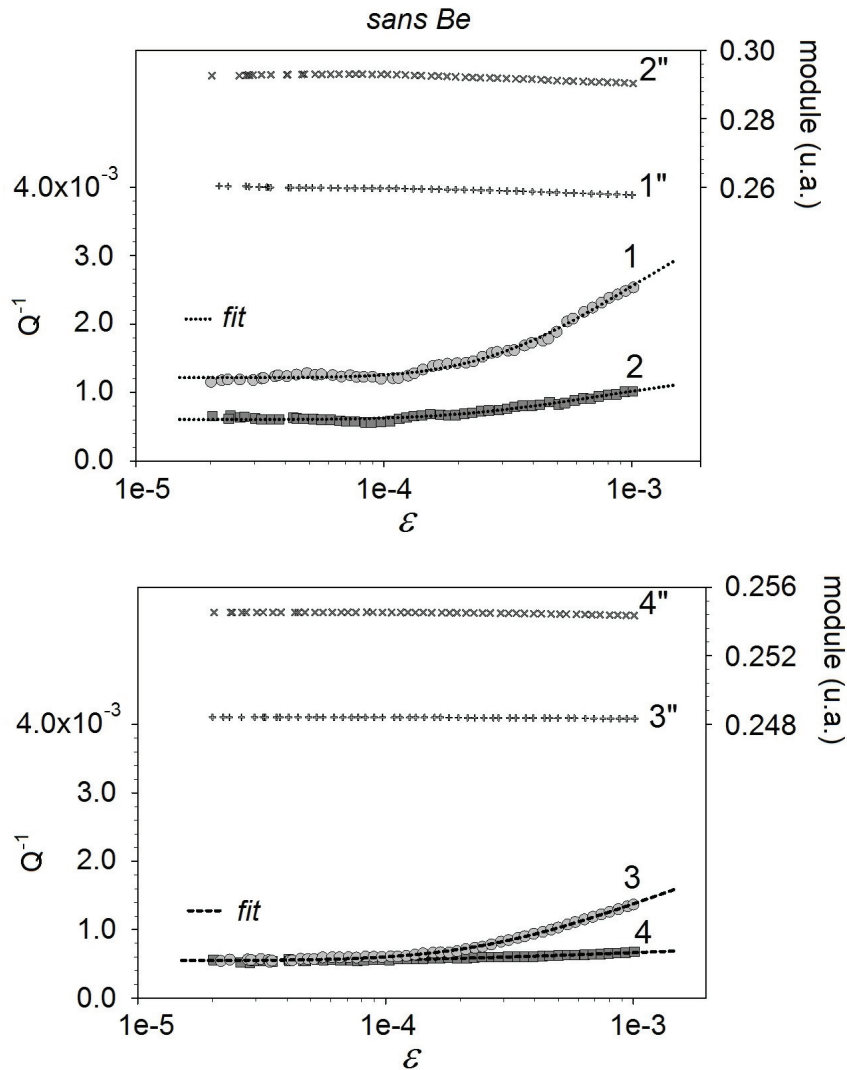


FIGURE 3.43 – Spectres ADIF réalisés à T_{amb} sur un échantillon "sans Be" soumis aux traitements thermiques induisant la précipitation A : échantillon après écrouissage (courbe 1) ; échantillon recuit 2 heures à 550°C pour former les précipités A (courbe 2) ; échantillon recuit 2 heures à 650°C pour dissoudre, au moins partiellement, les précipités A (courbe 3) ; échantillon recuit 2 heures à 550°C pour reformer les précipités A (courbe 4). La ligne en pointillés se réfère à l'ajustement des courbes selon le modèle détaillé dans le texte.

indépendante de la courbe ADIF, c'est-à-dire le niveau donné par le plateau à faible amplitude, dépend essentiellement de la quantité totale de dislocations qui est en relation avec la température du traitement thermique. Après le recuit à 550°C , les dislocations en excès sont restaurées et le frottement intérieur atteint le niveau des courbes 2, 3 et 4. À noter que le niveau mesuré inclut l'amortissement intrinsèque du pendule.

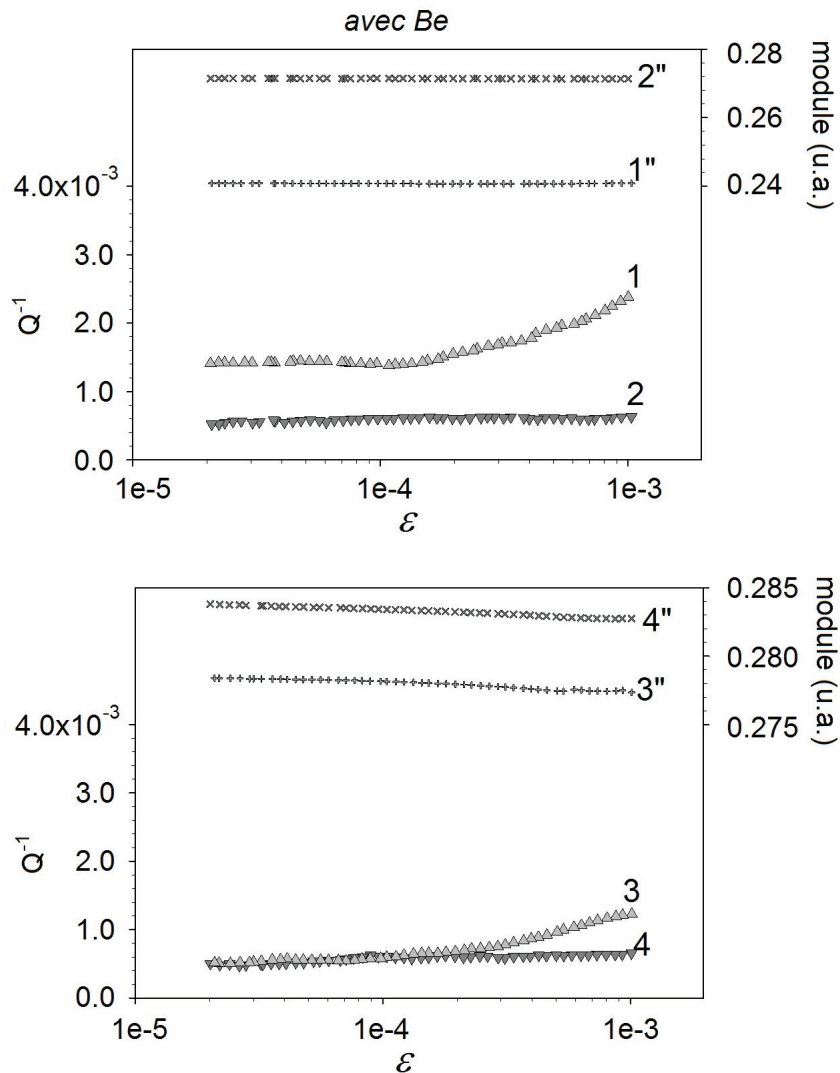


FIGURE 3.44 – Même courbes ADIF que 3.43 sur un échantillon "avec Be".

Modèle de la corde et désancrage des dislocations

La déformation anélastique d'un matériau cristallin est produit par un mouvement réversible des dislocations. L'évolution des spectres ADIF montrés sur les figures 3.43 et 3.44 peut être interprétée à l'aide d'un modèle basé sur la théorie de Granato-Lücke. D'après ce modèle, le mouvement d'une dislocation soumise à une contrainte périodique est similaire à celui d'une corde vibrante. En présence d'un mécanisme d'amortissement, l'énergie est dissipée proportionnellement à la longueur du segment de dislocation qui subit la vibration [Lucke1956, Hull1984, Gremaud2001].

Ce phénomène d'amortissement est lié aux vibrations des dislocations ancrées par des défauts ponctuels. Tant que la contrainte appliquée ne dépasse pas une contrainte critique, la longueur libre est celle entre les défauts ponctuels. Les ancreurs sont souvent classés en deux catégories :

Chapitre 3. Résultats expérimentaux

les points d'ancrage forts tels que les nœuds du réseau de dislocations ou les précipités, et les points d'ancrage faibles tels que les solutés. Ces deux types d'ancres conduisent à l'existence de deux longueurs caractéristiques : la longueur L correspondant à la distance entre deux points d'ancrage forts, et la longueur l correspondant à la distance entre deux points d'ancrage faibles.

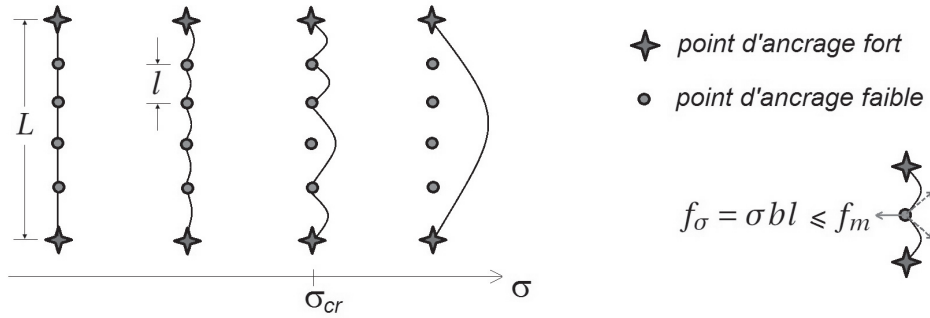


FIGURE 3.45 – Représentation schématique du phénomène de désancrage des dislocations des défauts ponctuels.

Comme on le voit sur la représentation schématique de la figure A.1, en l'absence de contrainte, la dislocation se trouve dans une position rectiligne entre ses points d'ancrage. Sous l'effet d'une faible contrainte σ , la dislocation commence à se courber entre ses points d'ancrage, et à exercer une force $f_\sigma = \sigma bl$ sur les ancreurs faibles, où b est le vecteur de Burgers de la dislocation.

Lorsque cette force f_σ dépasse la force d'interaction de l'obstacle avec la dislocation f_m , la dislocation se libère avec augmentation de la longueur l . Par conséquent, la force exercée sur les points voisins augmente et un désancrage en cascade se produit sur l'ensemble du segment de dislocation confiné par deux points d'ancrage forts.

Sans entrer dans les détails des calculs, à partir du modèle proposé par Granato et Lücke, il est possible d'écrire l'évolution du frottement intérieur en fonction de l'amplitude de déformation comme [Cosimati2016] :

$$Q^{-1} = \phi_i + \frac{\rho L^3 f_m}{6bEl^2 \epsilon_0} \cdot \exp\left(-\frac{f_m}{bEl\epsilon_0}\right) \quad (3.1)$$

où ϕ_i est la composante du frottement intérieur indépendante de l'amplitude qui dépend principalement de la distance entre les points d'ancrage faibles, ρ est la densité de dislocations impliquées dans le mécanisme de désancrage, L est la distance entre points d'ancrage forts, l est la distance entre points d'ancrage faibles, f_m est la force d'ancrage entre dislocation et ancreur faible, b est le vecteur de burgers, E est le module non relaxé, et ϵ_0 est la déformation imposée.

Afin d'extraire des informations semi-quantitatives des courbes ADIF, l'équation (3.1) peut

être réécrite pour ajuster les spectres expérimentaux :

$$y = y_0 + C_1 \cdot \frac{C_2}{x^\alpha} \cdot \exp\left(-\frac{C_2}{x^\alpha}\right) \quad (3.2)$$

où y_0 tient compte du frottement intérieur indépendant de l'amplitude (le fond de la mesure), $C_1 \propto \rho L^3/l$ et $C_2 \propto 1/l$ sont les variables d'ajustement du modèle, x est l'amplitude de la déformation imposée, et α est un paramètre qui prend en compte l'hétérogénéité de la déformation au sein d'un échantillon en torsion, qui varie de zéro au centre de l'échantillon jusqu'à une valeur maximale en surface. En effet, la valeur de déformation reportée au cours de la mesure est celle imposée à la surface. Pour les échantillons symétriques, ce paramètre a été estimé à 0.5 [DeBatist1972].

En comparant les ajustements des courbes ADIF des figures 3.43 et 3.44, il est possible de calculer les variations des paramètres C_1 et C_2 , et donc suivre l'évolution des deux longueurs caractéristiques L et l suite aux traitements thermiques. En effet, ces deux distances sont généralement sensibles au mécanisme de précipitation que l'on souhaite mettre en évidence, car des petits précipités peuvent jouer le rôle d'ancres forts pour les dislocations.

Les variations relatives des deux longueurs caractéristiques L et l , estimées avant et après recuit à 550°C par le modèle présenté ci-dessus, sont résumées dans la table 3.1.

Variations des longueurs caractéristiques du modèle à cause des traitements thermiques : 1 avant recuit à 550°C ; 2 après recuit à 550°C			
sans Be	$L_2 \approx 0.5 \cdot L_1$	$l_2 \approx 1.2 \cdot l_1$	$n_2 \approx 0.4 \cdot n_1$
avec Be	$L_2 \approx 0.7 \cdot L_1$	$l_2 \approx 2.1 \cdot l_1$	$n_2 \approx 0.3 \cdot n_1$

TABLE 3.1 – Variation relative des longueurs caractéristiques du modèle en conséquence des traitements thermiques : la formation des précipités A jouant le rôle d'ancres forts finement dispersés induit une diminution de L et une augmentation simultanée de l à cause de la diminution d'atomes ségrégés sur les dislocations $n = L/l$.

Ces variations peuvent être interprétées en supposant une précipitation. En effet, le recuit à 550°C produit une diminution de la distance entre ancres forts L , qui peut s'expliquer en terme d'une précipitation finement dispersée, rapprochant les points d'ancrage forts.

En même temps, nous constatons une augmentation de la distance l entre ancres faibles, compatible avec la déplétion des éléments d'alliages ségrégés sur les dislocations, nécessaire à la formation des précipités. Cette hypothèse est supportée par la diminution simultanée

du paramètre $n = L/l$, qui représente la densité des obstacles ponctuels ségrégés sur les dislocations, notamment des atomes de soluté.

3.5.3 Spectres de FI à haute température - Recristallisation

D'autres spectres du frottement intérieur et du module sont obtenus par balayages en température montant jusqu'à 950°C. Pour des raisons techniques, ces mesures sont réalisées dans un autre pendule de torsion en mode forcé ayant des éléments de chauffage plus adaptés aux hautes températures.

Les spectres en température présentés en figure 3.46 sont obtenus sur des échantillons sans et avec béryllium dans l'état initial CW, lors d'une montée à haute température suivie par un refroidissement jusqu'à température ambiante.

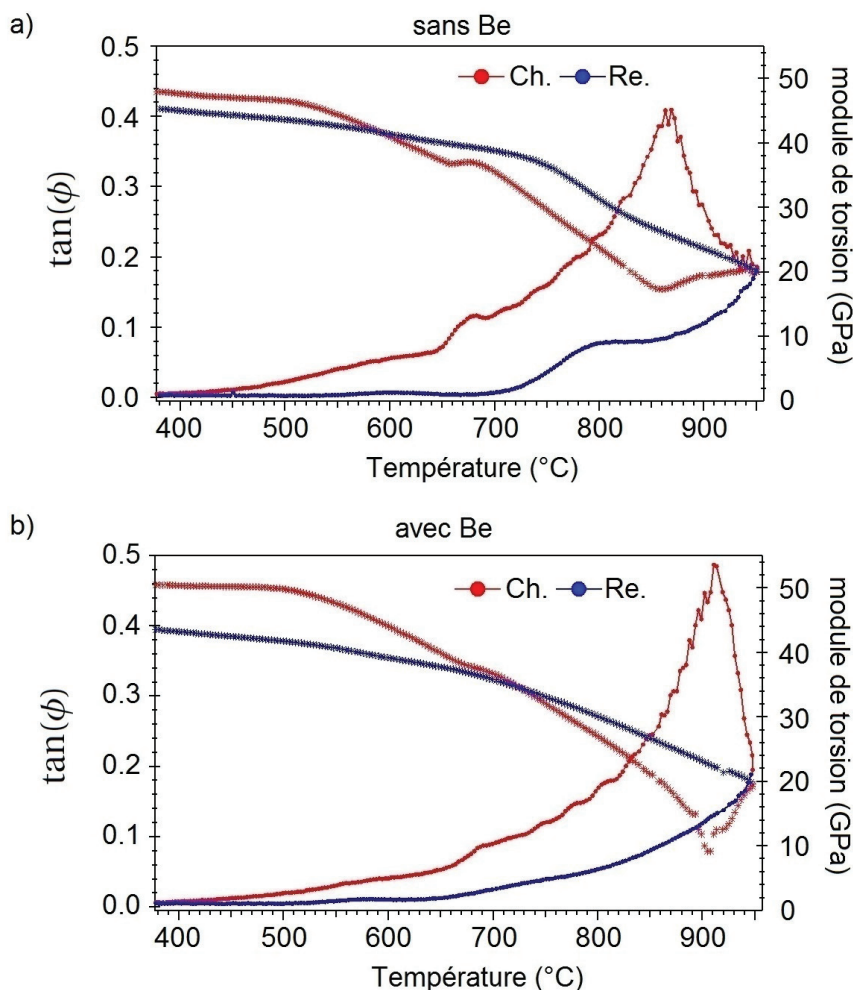


FIGURE 3.46 – Spectres de FI mesurés au chauffage, puis au refroidissement après un palier de 10 min à 950°C, sur des échantillons dans l'état CW.

Les conditions expérimentales sont fixées comme suit : déformation en torsion imposée sur l'échantillon $5 \cdot 10^{-5}$; fréquence des oscillations 0.025 Hz ; vitesse de chauffage ou de refroidissement ± 0.5 K/min.

Nous constatons que la courbe du frottement intérieur au chauffage est caractérisée par un pic étroit qui coïncide avec une inversion du module. Ces effets sont détectés sur les deux variantes "sans" et "avec" béryllium lors du premier chauffage. D'autre part, lors des balayages suivants, et en particulier du premier refroidissement, ce pic et cette anomalie du module disparaissent, en laissant le frottement intérieur sur des valeurs plus basses qu'au premier chauffage.

En raison de ses caractéristiques (étroit, transitoire et en coïncidence avec une inversion du module) et du fait qu'il n'est présent que sur des échantillons CW lors du premier cycle de chauffage, ce pic peut être associé à une recristallisation. Comme le montre la figure 3.47, la température du pic de recristallisation varie légèrement avec le taux d'écroutissage.

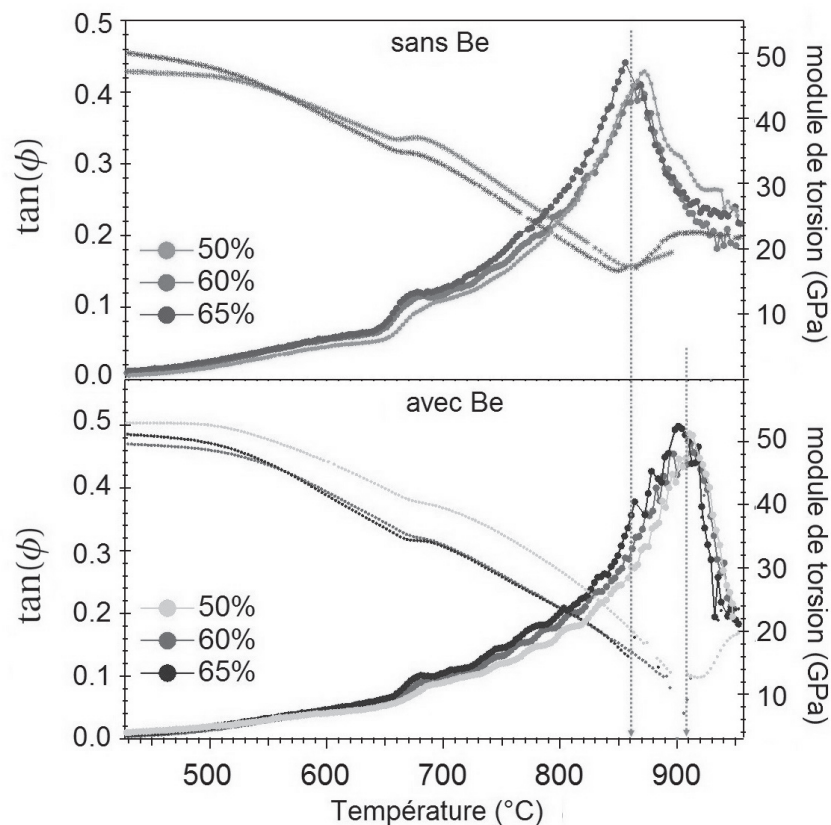


FIGURE 3.47 – Spectres de FI obtenus lors du premier chauffage sur des échantillons ayant subi différents taux d'écroutissage. La température du pic de recristallisation diminue avec le taux d'écroutissage. Les lignes verticales traitillées montrent que, le béryllium augmente la température de recristallisation de l'alliage d'environ 50°C, en agissant sur la mobilité des joints de grains.

Cependant, à écrouissage égal, nous remarquons que sur la variante "avec Be" la température de ce pic est déplacée d'environ 50°C vers les hautes températures. Cette différence est tout-à-fait en ligne avec ce qu'on a détecté sur les mesures de dureté. Donc, en plus de produire un durcissement structural par solution solide, le béryllium semble agir sur la mobilité des joints de grains, en augmentant la température de recristallisation.

3.5.4 Spectres FI à haute température

Sur la figure 3.48, les spectres obtenus au cours des cycles en températures suivant la recristallisation sont présentés pour les deux variantes "sans" et "avec" béryllium.

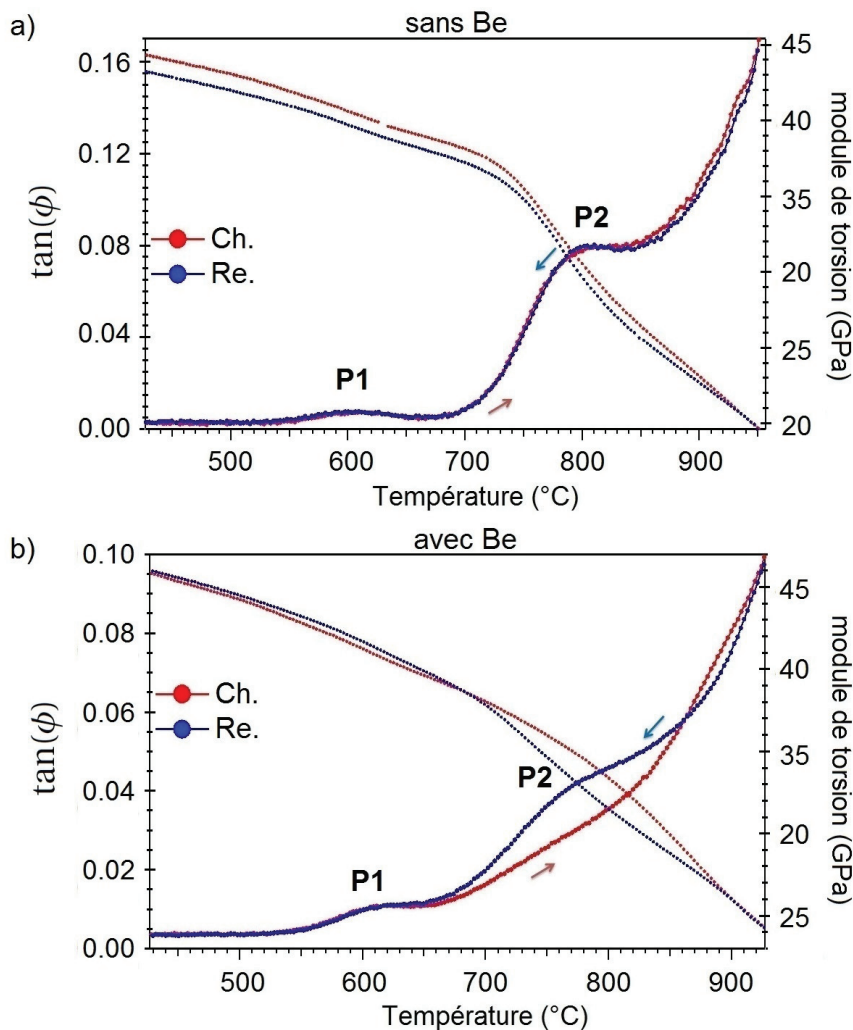


FIGURE 3.48 – Spectres de FI pour les deux variantes "sans Be" (a) et "avec Be" (b) dans l'état CW. Une fois la microstructure stabilisée, les spectres de FI présentent trois composantes caractéristiques : un pic de relaxation observé autour de 625°C (P1), un pic de relaxation autour de 800°C (P2), et un fond de forme exponentielle. Sur la variante "avec Be" nous constatons un comportement hystérétique du pic P2.

Une fois la microstructure stabilisée, l'aspect général des spectres de frottement intérieur révèle trois composantes caractéristiques : un pic de relaxation autour de 600°C (P1), un pic de relaxation autour de 800°C (P2), et un fond de forme exponentielle.

Dans la variante "avec Be", le pic P2 a un comportement hystérétique, ainsi qu'une amplitude plus faible. Remarquons que, lors des mesures sur le pendule libre (fig. 3.38 et 3.39), il n'était pas possible de mettre en évidence ces deux pics qui apparaissent au-delà de la température limite de l'installation. On interprétait alors le flanc basse température du pic P1 comme un fond exponentiel.

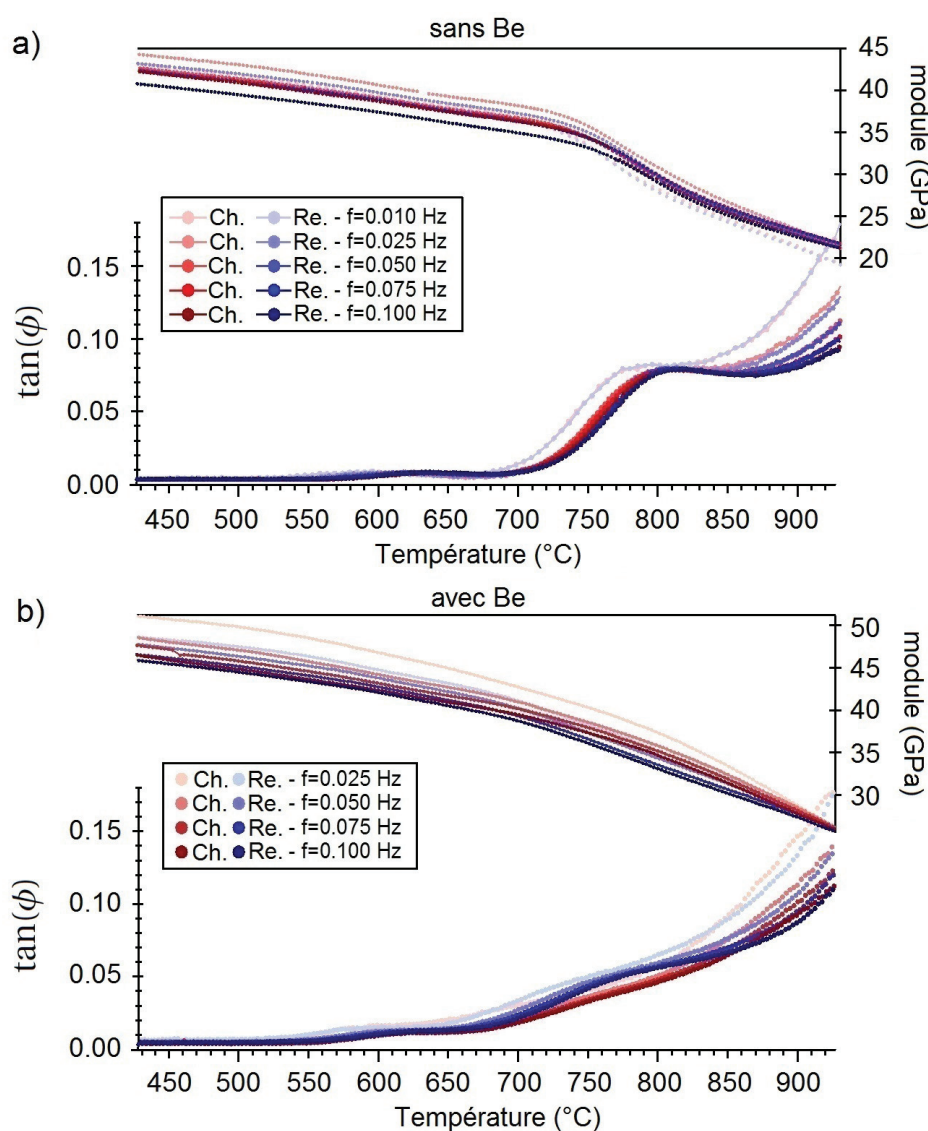


FIGURE 3.49 – Spectres de FI pour les deux variantes "sans Be" (a) et "avec Be" (b) réalisés sur un pendule forcé à différentes fréquences.

En mesurant la température des pics à différentes fréquences, il est possible de déterminer les

Chapitre 3. Résultats expérimentaux

paramètres d'activation H_{act} et τ_0 pour les deux pics de relaxation P1 et P2. Des balayages en température sont réalisés aux fréquences suivantes : 0.010 Hz, 0.025 Hz, 0.050 Hz, 0.075 Hz, 0.100 Hz. L'ensemble des courbes obtenues est résumé sur la figure 3.49.

Ensuite, les spectres sont traités afin d'isoler les pics de relaxation des autres composantes, notamment en soustrayant la montée exponentielle du fond à très haute température. Afin de déterminer la température de leurs sommets, les pics sont ajustés avec les équations (2.19) et (2.21) décrivant un pic de Debye et le fond exponentiel. Les résultats du traitement des spectres réalisés à fréquence $f=0.100$ Hz sont présentés sur la figure 3.50 à titre d'exemple.

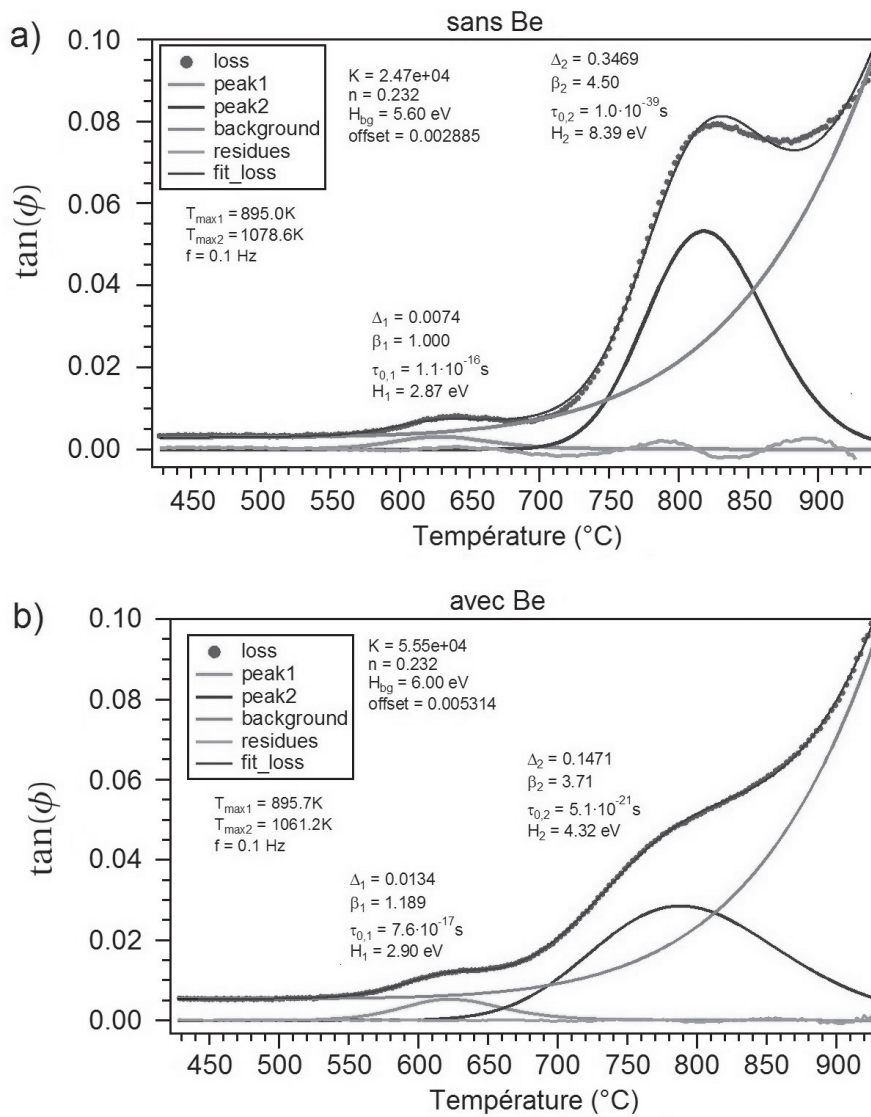


FIGURE 3.50 – Ajustement des spectres FI à haute température pour les deux variantes "sans Be" (a) et "avec Be" (b). En raison du comportement hystérétique du pic P2, sur la variante "avec Be" le traitement des spectres est conduit sur les courbes au refroidissement.

L'ajustement nous donne la décomposition du spectre en ses composantes, c'est-à-dire les deux pics de relaxation et le fond exponentiel à haute température avec les paramètres respectifs, avec H_{act} énergie d'activation, τ_0 temps de relaxation limite, Δ intensité, β facteur d'élargissement pour les pics. Pour le fond exponentiel, on trouve l'énergie d'activation H_{bg} , l'intensité K et le facteur d'élargissement n .

L'énergie d'activation H_{act} et le temps de relaxation limite τ_0 des phénomènes de relaxation sont déterminés par les diagrammes d'Arrhenius des figures 3.51 et 3.53. Des mesures conduites sur des échantillons écrouis respectivement à 50%, 60% et 65% de la section montrent que le taux d'écrouissage initial n'a pas une influence significative sur les paramètres d'activation.

Spectres FI à haute température - Pic P1

Concernant le pic P1 qui apparaît autour de 625°C, pour la variante "sans Be" on obtient une énergie d'activation $H_{act}=2.8$ eV avec un temps de relaxation limite $\tau_0=1.1 \cdot 10^{-16}$ s, tandis que pour la variante "avec Be" on obtient $H_{act}=2.6$ eV et $\tau_0=1.5 \cdot 10^{-14}$ s. Dans les deux variantes "sans" et "avec" béryllium, ce pic est assez symétrique avec un facteur d'élargissement $\beta=1$, et stable entre chauffage et refroidissement.

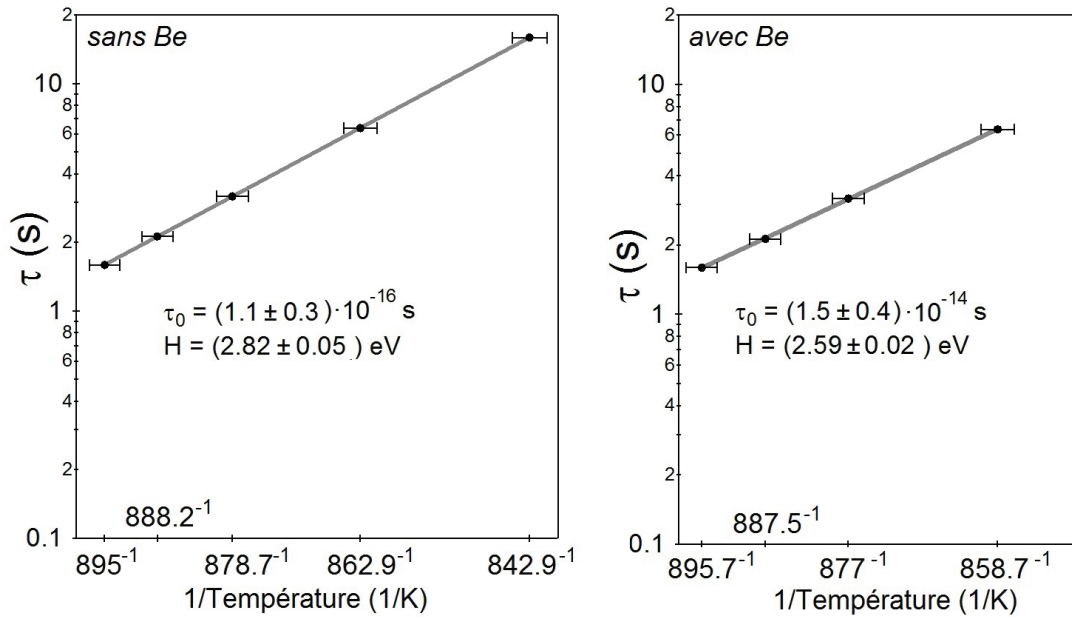


FIGURE 3.51 – Diagrammes d'Arrhenius relatifs au pic P1 pour les deux variantes "sans" et "avec" béryllium.

En plus, son amplitude ne semble pas dépendre de l'amplitude de la contrainte appliquée, comme nous le voyons sur la figure 3.52, où des spectres sont réalisés pour différentes valeurs de contrainte. Une mesure ADIF réalisée à une température proche du pic semble confirmer

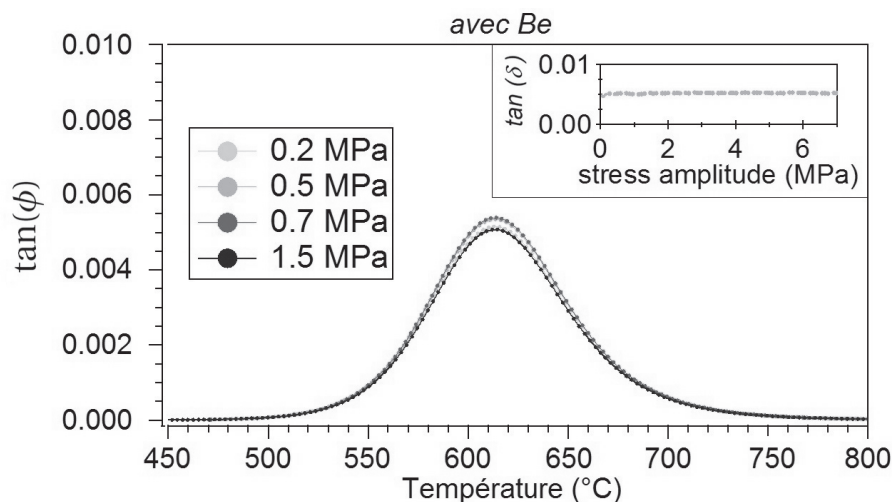


FIGURE 3.52 – Pic P1 mesuré dans la variante "avec" béryllium, sous l'effet de quatre différentes valeurs de contraintes. En insert, la courbe du FI en fonction de la contrainte appliquée réalisée à $T=610^\circ\text{C}$ (près du pic) est assez constant.

cette observation (cf. insert en figure 3.52). Toutes ces caractéristiques nous permettent d'avancer l'hypothèse que le pic P1 est lié à un phénomène de relaxation concernant des défauts ponctuels.

Vu la température à laquelle il apparaît (environ 600°C) et qu'il a les mêmes caractéristiques sur les deux variantes, on peut probablement associer ce pic à la mobilité des atomes impliqués dans la précipitation A, tels que le nickel et le titane. À support de cette hypothèse, nous trouvons dans la littérature que l'énergie de diffusion du nickel dans le cobalt est comprise entre 2.6 et 3.1 eV [Smithells2004], tandis que celle du titane dans le cobalt est comprise entre 2.0 et 2.9 eV [Smithells2004], donc raisonnablement proches des valeurs obtenues pour l'énergie d'activation du pic P1.

Spectres FI à haute température - Pic P2

Examinons le pic P2 qui apparaît autour de 800°C . Pour la variante "sans Be", le diagramme d'Arrhenius donne une énergie d'activation $H_{\text{act}}=8.6$ eV avec un temps de relaxation limite $\tau_0=7.8\cdot 10^{-40}$ s. Pour la variante "avec Be", où le pic ne se manifeste qu'au refroidissement, on obtient $H_{\text{act}}=4.0$ eV et $\tau_0=1.3\cdot 10^{-19}$ s.

Le temps de relaxation limite pour ce pic est de l'ordre de 10^{-20} s ou encore moins, donc les énergies de relaxation mesurées sont dénuées de sens physique (on parle d'énergie apparente). Dans les deux variantes, le facteur d'élargissement du pic (β) est compris entre 4 et 4.5, donc on peut exclure que ce pic (P2) soit dû à un mécanisme contrôlé par la diffusion.

La mesure d'énergies d'activation, clairement apparentes, limite les mécanismes de relaxation

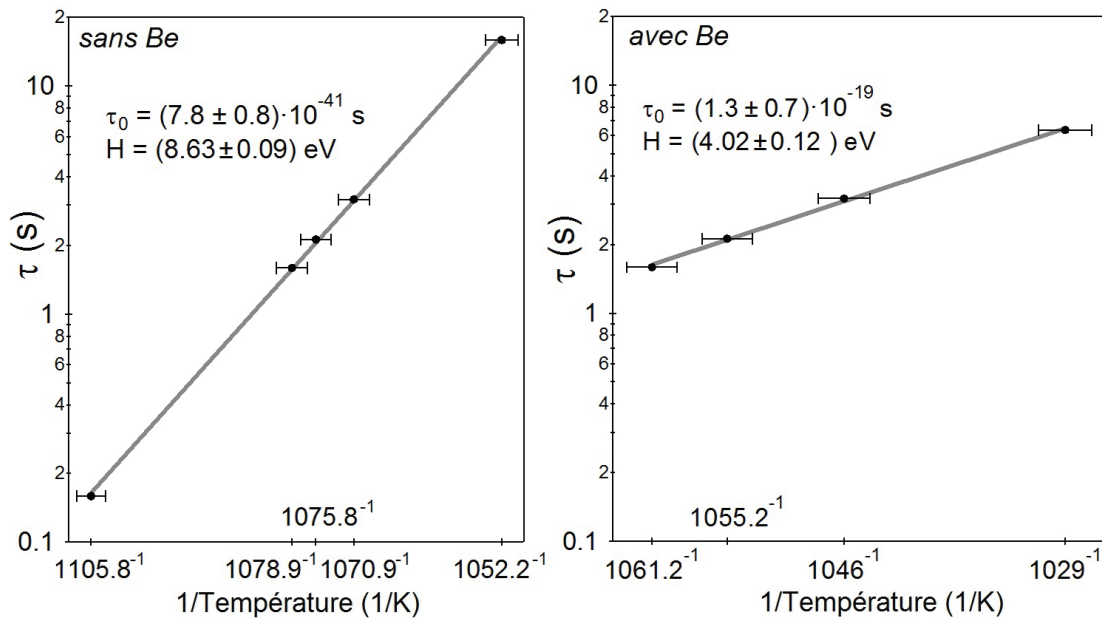


FIGURE 3.53 – Diagrammes d'Arrhenius relatifs au pic P2 pour les deux variantes "sans" et "avec" béryllium.

possibles à des phénomènes qui impliquent un changement de la structure du matériau ; par exemple le glissement ou la migration de joints de grains [Benoit2001].

Cependant, on remarque sur les spectres de frottement intérieur de la figure 3.48 que la différence la plus évidente, entre les deux variantes de l'alliage, est la présence d'une hystérèse dans la variante contenant du béryllium. Du fait que le phénomène ne se manifeste qu'au refroidissement, nous pouvons envisager que cette hystérèse soit liée à la dissolution de précipités à haute température, qui augmente la mobilité des joints de grains.

À l'appui de cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures lors d'une séquence des cycles chauffage-refroidissement visant à détecter les températures d'apparition et de disparition du pic. La séquence des cycles thermiques imposés est schématisée sur la figure 3.54.

Dans un premier temps, nous avons réalisé des recuits à 950°C suivis par des refroidissements à températures progressivement croissantes. Le critère pour établir la température de précipitation est la présence partielle du pic P2 lors du chauffage. Sur la figure 3.55, nous constatons l'apparition du pic P2 au cours du chauffage dès que le refroidissement s'arrête entre 650°C et 730°C, ce qui situe la température de précipitation autour de 700°C.

Ensuite, nous avons réalisé des recuits à températures progressivement décroissantes, afin d'établir la température de dissolution. C'est logiquement la température nécessaire à l'apparition du pic P2 au refroidissement, donc elle est établie à partir de la température de recuit nécessaire pour produire l'hystérèse. Les spectres de la figure 3.56 révèlent que pour des recuits à température inférieure à 850°C, la courbe au refroidissement ne montre pas le pic P2.

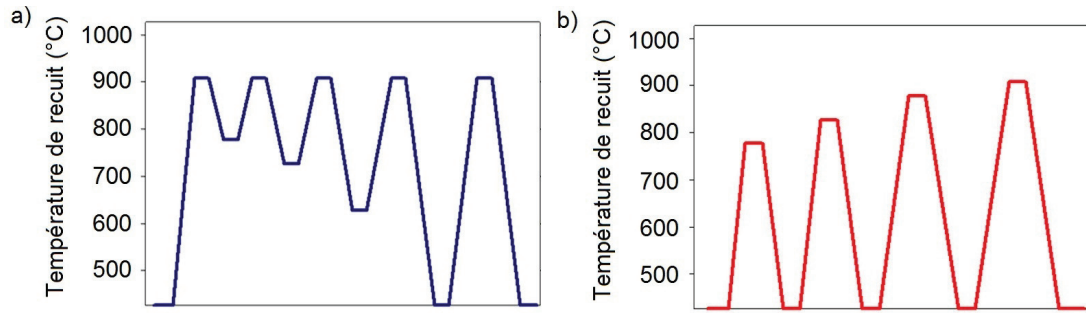


FIGURE 3.54 – Séquence des cycles thermiques imposés pour l'apparition du pic P2 sur la variante "avec" béryllium. a) Recuits à 950°C suivis par des refroidissements à températures progressivement décroissantes. b) Cycle chauffage-refroidissement avec recuits à températures progressivement croissantes.

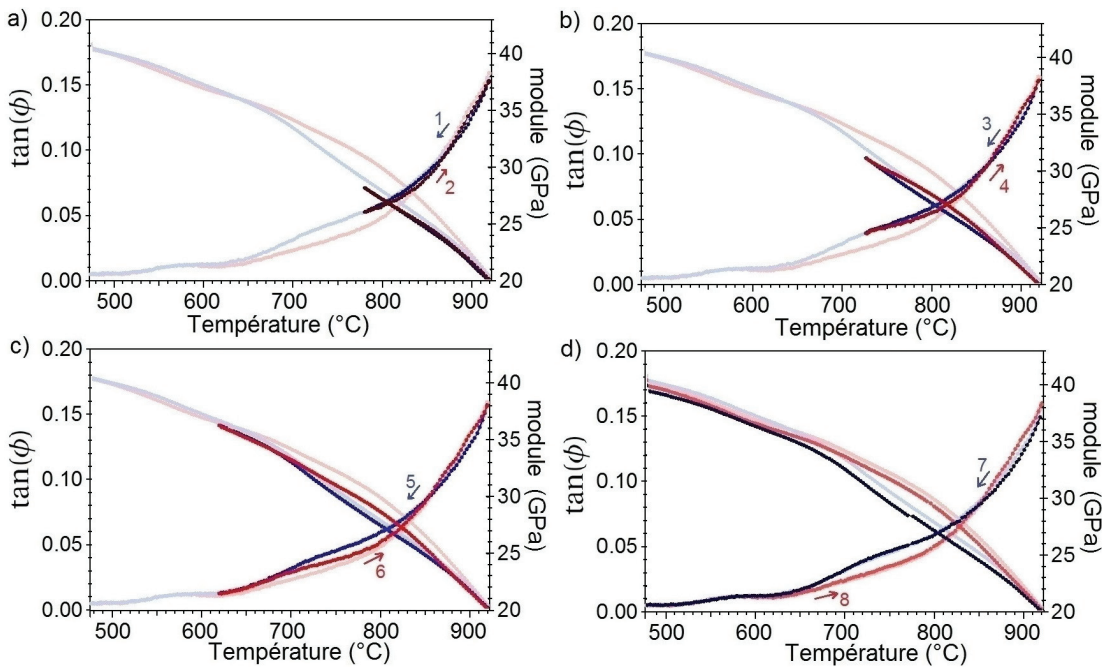


FIGURE 3.55 – Spectres FI de la variante "avec" béryllium. a) Recuit à 950°C suivi par refroidissement à 780°C et retour à 950°C. b) Refroidissement à 730°C et retour à 950°C. c) Refroidissement à 630°C et retour à 950°C. d) Refroidissement à 450°C et retour à 950°C.

Nous constatons l'apparition du pic P2 au refroidissement seulement à partir d'un recuit à environ 900°C (température de dissolution). Les mesures sont en bon accord avec l'hypothèse que l'hystérèse du pic P2 sur la variante "avec" Be soit due à un mécanisme bloqué par une précipitation, et libéré par une dissolution.

Ce point est soutenu par des mesures de frottement intérieur en fonction de l'amplitude de la contrainte appliquée, réalisées à la température du pic avant et après recuit à 950°C. Sur la figure 3.57a, nous remarquons que, avant le recuit à 950°C, le frottement intérieur est

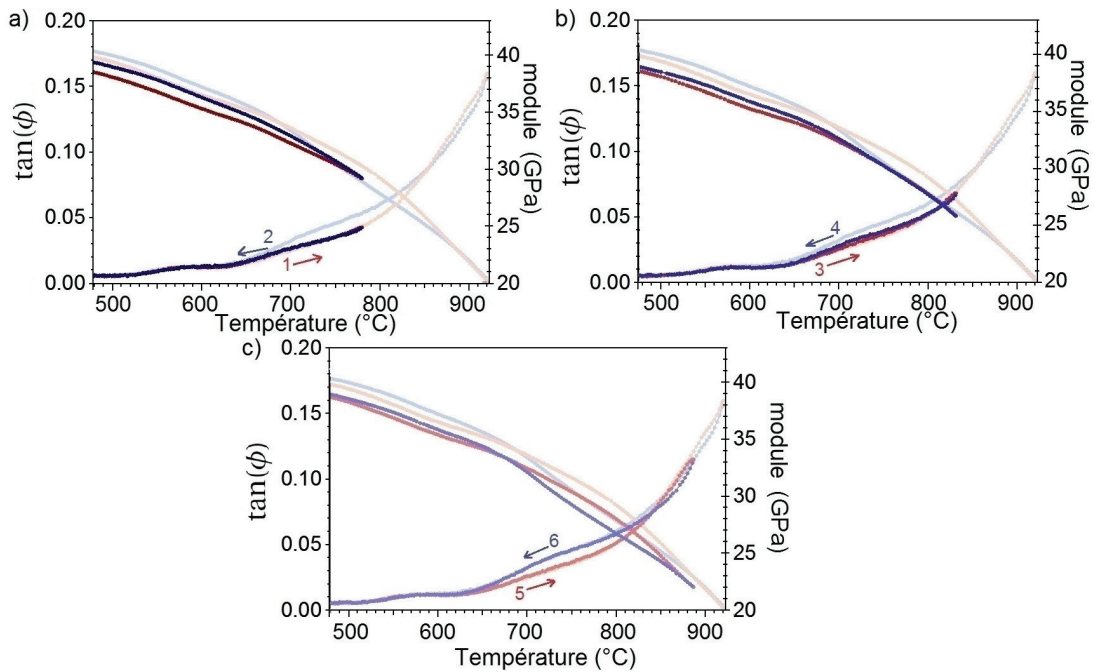


FIGURE 3.56 – Spectres FI de la variante "avec" béryllium. a) Chauffage avec recuit à 780°C et refroidissement. b) Chauffage avec recuit à 830°C et refroidissement. c) Chauffage avec recuit à 890°C et refroidissement.

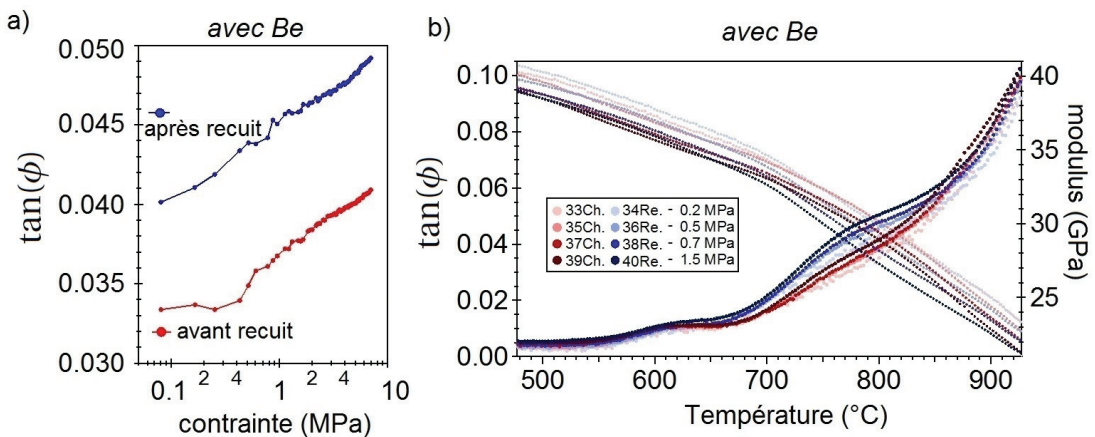


FIGURE 3.57 – a) Dépendance du FI sur l'amplitude de la contrainte appliquée mesurée près de la température du pic P2 (environ 785°C). La courbe de FI réalisée avant recuit à 950° est caractérisée par une contrainte de seuil. b) Pour des contraintes appliquées supérieures à la valeur critique, le pic P2 commence à prendre forme même au cours du chauffage, en montrant tout de même une hystérèse.

caractérisé par une contrainte de seuil d'environ 0.5 MPa. Pour des contraintes supérieures à cette valeur critique, le frottement intérieur augmente avec la contrainte appliquée, et le pic P2 commence à prendre forme même au cours du chauffage (cf. figure 3.57b). Ce résultat peut être interprété par les joints de grains qui se désancrent des précipités.

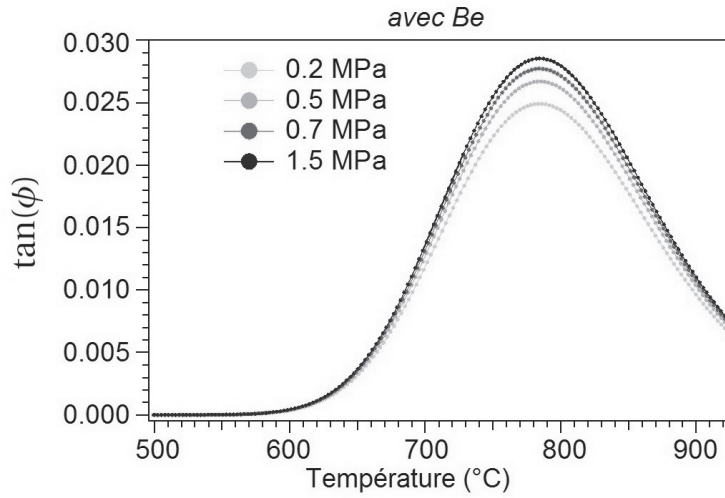


FIGURE 3.58 – L'amplitude du pic P2 est proportionnelle à l'amplitude de la contrainte appliquée.

Une fois les précipités dissous par recuit à 950°C on obtient un pic de relaxation, et le frottement intérieur en fonction de l'amplitude, mesuré au refroidissement, ne montre aucune valeur critique. Comme on le voit sur la figure 3.58, l'amplitude du pic P2 dépend de l'amplitude de la contrainte appliquée.

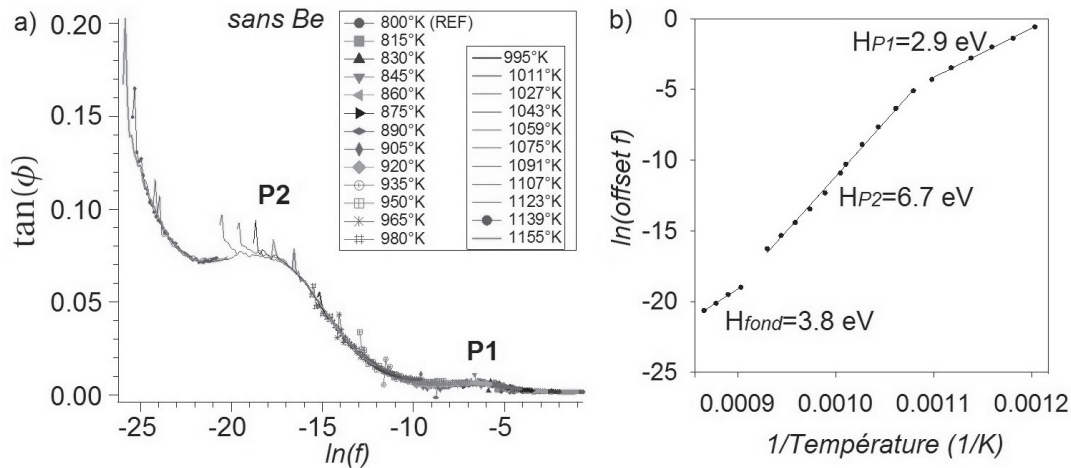


FIGURE 3.59 – a) Courbe maîtresse des spectres FI en fréquence sur la variante "sans Be". b) Énergies d'activations des pics P1, P2, et du fond exponentielle, obtenues à partir du déplacement en fréquence des spectres par rapport à celui mesuré à $T=800^\circ\text{K}$ (courbe de référence).

Des spectres en fréquence sont réalisés en conditions isothermes. Les courbes des figures 3.59 et 3.60 sont obtenues par la méthode de la courbe maîtresse [Maier2013]. Malgré les énergies d'activation apparentes, le fait que les pics P2 (ainsi que les pics P1) soient visibles sur les

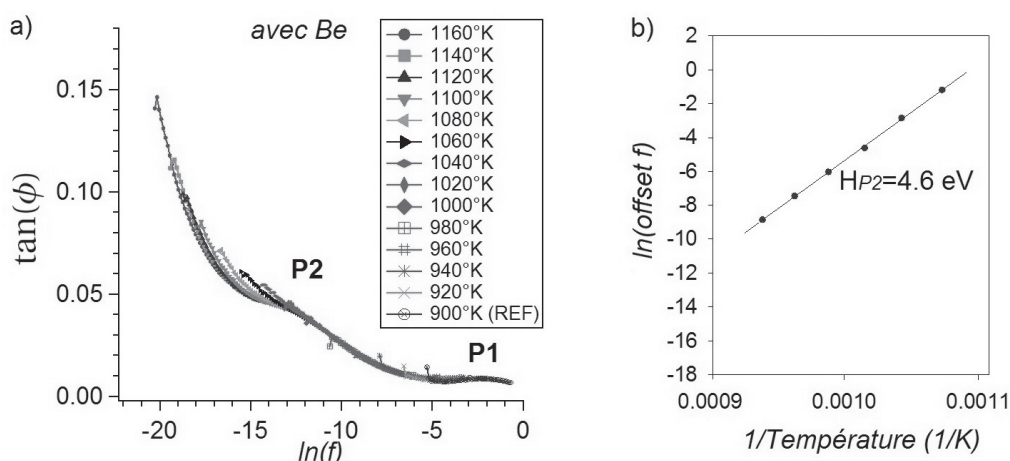


FIGURE 3.60 – a) Courbe maîtresse des spectres FI en fréquence sur la variante "avec Be". b) Énergie d'activation du pic P2 obtenue à partir du déplacement en fréquence des spectres par rapport à celui mesuré à $T=900^{\circ}\text{K}$ (courbe de référence).

courbes maîtresses confirme qu'il s'agit bien d'une relaxation activée thermiquement, avec un changement de la microstructure en parallèle (d'où le détachement partiel sur les courbes maîtresses). Les paramètres d'activation, déduits par le déplacement en fréquence de la courbe lorsqu'on change la température de mesure, sont comparables avec ceux mesurés par les courbes d'Arrhenius.

La présence de précipités aux joints de grains, responsables de l'hystérèse du pic P2, est confirmée par l'analyse par MET des échantillons issus du pendule. Les images de la figure 3.61 révèlent la présence de précipités riches en nickel aux joints de grains de la variante "avec" béryllium, tandis que les joints de grains de la variante "sans" béryllium en sont dépourvus.

Vu les températures impliquées (précipitation autour de 700°C et dissolution à 900°C), et vu que ce phénomène ne se manifeste qu'en présence du béryllium, nous pouvons envisager que les précipités dont on parle soient similaires aux précipités *B*. Ceci expliquerait aussi pourquoi le pic P2 est stable entre chauffage et refroidissement sur la variante "sans" Be.

En fait la structure de ces précipités aux joints de grains est la même que les précipités *B* analysés à l'intérieur des grains. La seule différence réside dans le fait que les précipités aux joints de grains ne semblent pas être entourés par du titane, que l'on sait agir de manière à réduire les contraintes de cohérence. L'absence du titane rendrait ces précipités moins stables, et donc assujettis à la dissolution donnant lieu à l'hystérèse du pic P2.

En ce qui concerne les valeurs d'activation non classiques du pic P2, elles peuvent être interprétées par la présence d'une transformation de la microstructure en parallèle avec le phénomène de relaxation responsable du pic.

La nature de cette transformation impliquant la mobilité de certains défauts peut fortement

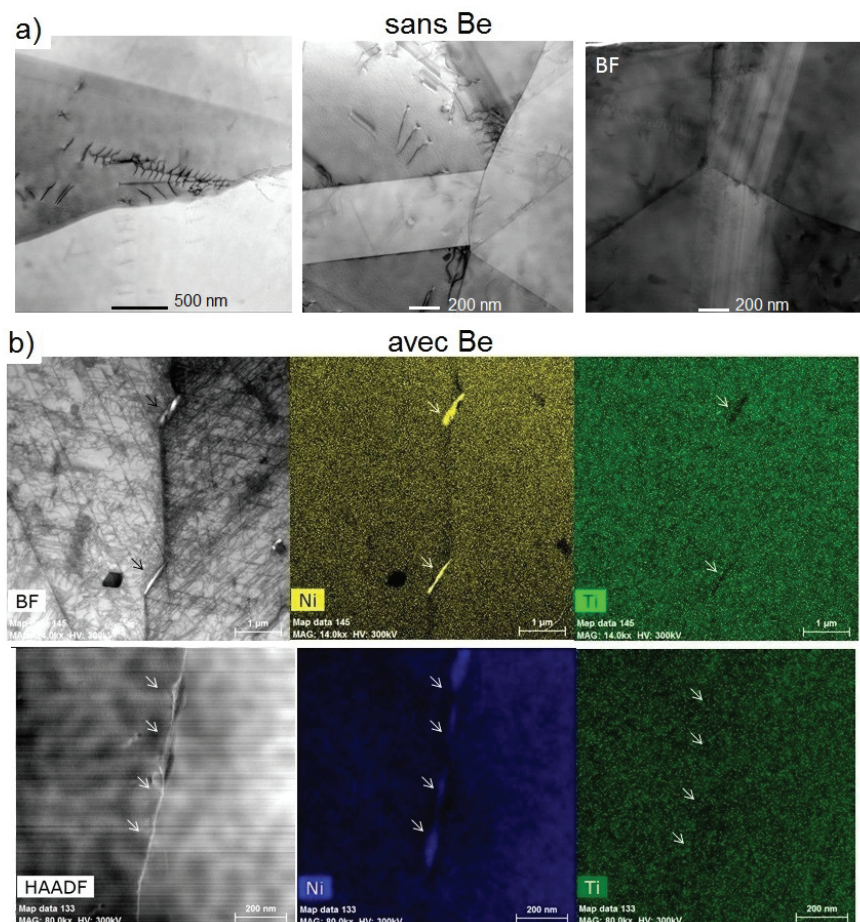


FIGURE 3.61 – a) Absence de précipités aux joints de grains dans la variante "sans" béryllium. b) Présence aux joints de grains de la variante "avec" béryllium, des précipités riches en nickel et avec la même structure que les précipités *B*. Cependant, par rapport aux précipités *B* dans le cœur, ces précipités ne sont pas entourés par du titane.

perturber le pic de relaxation P2. Dès qu'il n'est pas possible de l'isoler, elle peut conduire à des énergies d'activation apparentes très élevées.

L'attribution du pic P2 à un phénomène de relaxation aux joints de grains pourrait être mis en doute par l'absence de ce pic sur des échantillons après traitement de mise en solution à 1200°C. En fait, nous pouvons bien imaginer que dans l'état ST la densité de dislocations soit beaucoup plus basse que dans l'état CW. Donc, si le pic P2 et le fond à haute température sont dus aux dislocations, nous pouvons nous attendre à la disparition du pic, et à un niveau de frottement intérieur plus bas.

Les courbes de frottement intérieur réalisées sur des échantillons sans et avec béryllium dans l'état ST sont présentées sur la figure 3.62. Ces spectres présentent seulement un pic de relaxation autour de 600°C (P1) et un fond de forme exponentielle qui reste sur un niveau inférieur à celui de l'état CW. Des spectres en fréquence du frottement intérieur sont réalisés

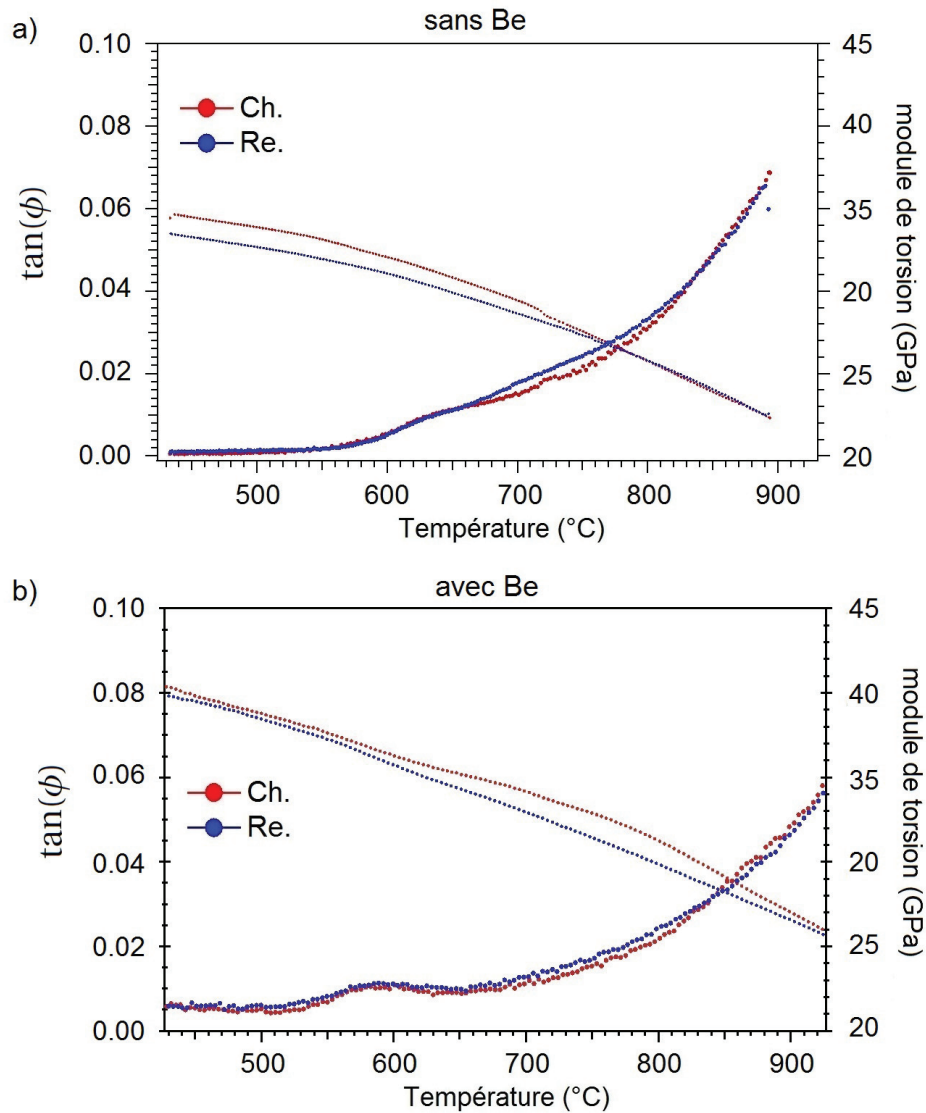


FIGURE 3.62 – Spectres de FI pour les deux variantes "sans Be" (a) et "avec Be" (b) dans l'état ST. Les deux spectres présentent un pic de relaxation autour de 600°C (P1) et un fond de forme exponentielle.

aussi sur des échantillons dans l'état ST. La courbe maîtresse obtenue en figure 3.63 pour la variante "avec" Be exclut la présence du pic P2 aux hautes températures. Cependant, comme nous le verrons dans le prochain chapitre, l'hypothèse que le pic P2 soit dû aux joints de grains (ou aux joints des macles) reste la plus plausible.

L'image en figure 3.64a montre des macles et des précipités qui se situent sur les macles. On constate que ces mêmes macles constituent un site de précipitation localisé pour des précipités qui, dans l'image 3.61, ont été identifiés comme des précipités NiBe. La dissolution des précipités NiBe sur le joints de macles pourrait les libérer en produisant ainsi l'hystérèse

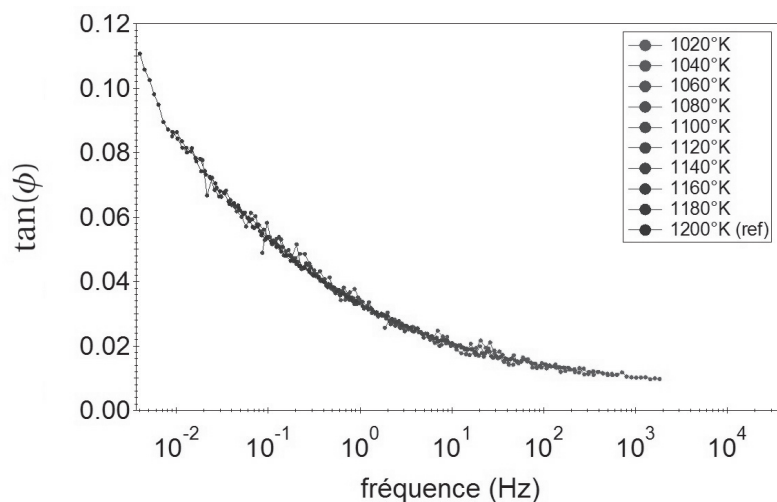


FIGURE 3.63 – Courbe maîtresse des spectres FI en fréquence, obtenue sur un échantillon dans l'état ST à partir du déplacement en fréquence des spectres par rapport à celui mesuré à $T=1200^{\circ}\text{K}$ (température de référence).

du pic P2.

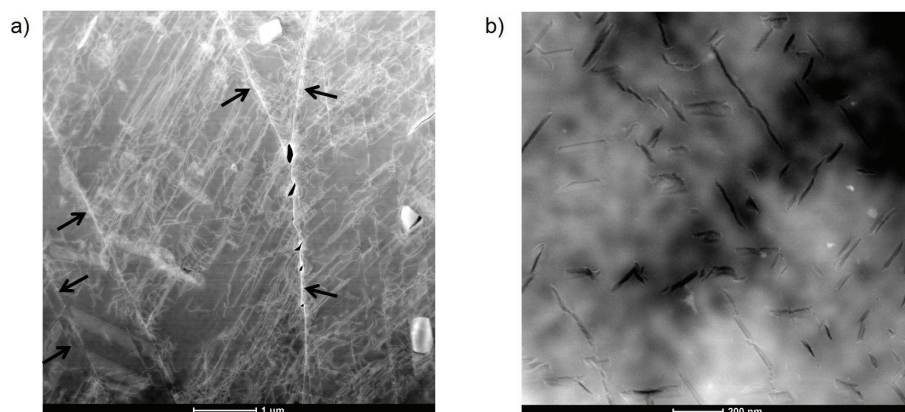


FIGURE 3.64 – a) HR-STEM sur un échantillon "avec" Be dans l'état CW ayant été analysé dans le pendule (pic P2 hystérétique). Des macles sont visibles ainsi que des précipités. Dans cette image, les précipités ont été attaqués par l'électro-polissage. b) HR-STEM sur un échantillon "avec" Be dans l'état ST et recuit jusqu'à 800°C . Des précipités (*B* sur-vieillis) sont visibles, tandis que des macles ne sont pas observées.

L'apparition du pic P2 sur les spectres de frottement intérieur suit le balayage en température responsable de la recristallisation, et les échantillons qui ont été écrouis (CW) et recristallisés montrent une grande densité de macles par rapport aux échantillons ST. La pénurie de macles sur les échantillons homogénéisés par le traitement de mise en solution justifierait donc l'absence du pic P2 sur les échantillons dans l'état ST.

4 Discussion

Ce chapitre est dédié à la discussion et à l'exploitation des résultats, afin de décrire l'influence des traitements thermomécaniques sur la microstructure et définir les traitements optimaux pour l'amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage étudié. L'effet des éléments d'alliage ajoutés à la composition de base, tels que le béryllium, est également discuté à partir des résultats comparés sur deux variantes de l'alliage ("sans" et "avec" béryllium).

4.1 Évolution microstructurale au cours des traitements thermomécaniques

Les mesures conduites au cours de cette thèse ont permis d'identifier les diverses étapes de l'évolution microstructurale de ce superalliage avec la température, dont un stade de précipitation sur la variante "sans" béryllium, et deux stades de précipitation sur la variante "avec" béryllium. Ces précipités ont des conséquences très importantes sur les propriétés mécaniques.

4.1.1 Restauration des dislocations

À partir de l'état écroui, la première modification microstructurale que l'on observe en augmentant la température est la restauration des dislocations en excès, introduites par écrouissage à froid des échantillons. Comme on le voit sur la figure 3.1, cette restauration se manifeste sur le PTE par une augmentation irréversible du coefficient de Seebeck après des recuits entre 250°C et 500°C. Au niveau des propriétés mécaniques, l'annihilation des dislocations en excès provoque une augmentation de module dynamique de l'alliage, car le défaut du module dû aux dislocations dépend de la densité des dislocations [Nowick1972].

Cette augmentation du module n'est détectée en spectroscopie mécanique que sur des échantillons écrouis, après recuit entre 250°C et 500°C, tandis qu'elle n'est pas observée sur des échantillons dans l'état initial ST, où les dislocations en excès ont été déjà restaurées lors du

traitement de mise en solution à 1200°C (voir figure 3.40).

4.1.2 Précipitation A

Indépendamment de l'état initial (CW ou ST), une première précipitation, qu'on a nommée A, se produit dans les deux variantes "sans" et "avec" béryllium, par recuit de l'alliage entre 500°C et 600°C.

Les mesures de pouvoir thermoélectrique (PTE) ont permis d'identifier la température de précipitation, grâce à l'apparition d'un maximum sur la courbe de PTE en fonction de la température de recuit. En fait, l'appauvrissement en éléments d'alliage de la solution solide au cours de la précipitation se traduit par une augmentation du PTE [Pelletier1983, Perez2009]. Ce résultat ne peut pas être attribué à d'autres phénomènes qui augmentent le PTE, tels que la restauration des dislocations, car il est présent à la fois sur des échantillons écrouis et des échantillons mis en solution. En plus, ce maximum est reproductible sur un même échantillon soumis à plusieurs cycles de recuit, donc il est forcément lié à un processus réversible, tel qu'une précipitation suivie d'une dissolution.

Les mesures de dureté et de flexion trois points confirment l'amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage suite à cette précipitation. Toutefois, le durcissement provoqué par les précipités A, quantifiable à environ +25% en termes de dureté, induit aussi une fragilisation du matériau, qui se casse au cours des essais en flexion, pour des déformations supérieures à $2 \cdot 10^{-2}$ (cf. figure 3.35). Comme on l'a remarqué sur la figure 3.30, l'effet de durcissement est bien plus évident sur des échantillons CW que sur des échantillons ST. Ceci confirme que le durcissement est dû à l'interaction entre les dislocations introduites par écrouissage et ces précipités.

D'après les mesures de spectroscopie mécanique, nous pouvons envisager que le mécanisme microscopique responsable de la modification des propriétés mécaniques de l'alliage soit l'action d'ancrage des dislocations par les précipités. En fait, dans la gamme de fréquence utilisée (mHz-Hz), la mobilité des dislocations dans le domaine anélastique est essentiellement contrôlée par l'interaction des dislocations avec des défauts ponctuels. Comme on le voit dans les figures 3.43 et 3.44, la présence des précipités A modifie fortement la mobilité des dislocations. Parmi les mécanismes d'interaction entre dislocations et défauts ponctuels donnant lieu à une dépendance en amplitude du frottement intérieur, nous distinguons le désancrage des dislocations des défauts ponctuels, et le mouvement des dislocations à travers un nuage de défauts ponctuels situés sur leurs plans de glissement [Gremaud2001]. D'après les équations décrivant les deux mécanismes, des courbes paramétriques sont simulées et présentées en figure 4.1.

Dans le cas du mouvement d'une dislocation à travers un nuage de défauts ponctuels situés sur son plan de glissement, la courbe de frottement intérieur en fonction de l'amplitude de la contrainte appliquée devrait montrer un pic à une valeur de contrainte deux fois supérieure

4.1. Évolution microstructurale au cours des traitements thermomécaniques

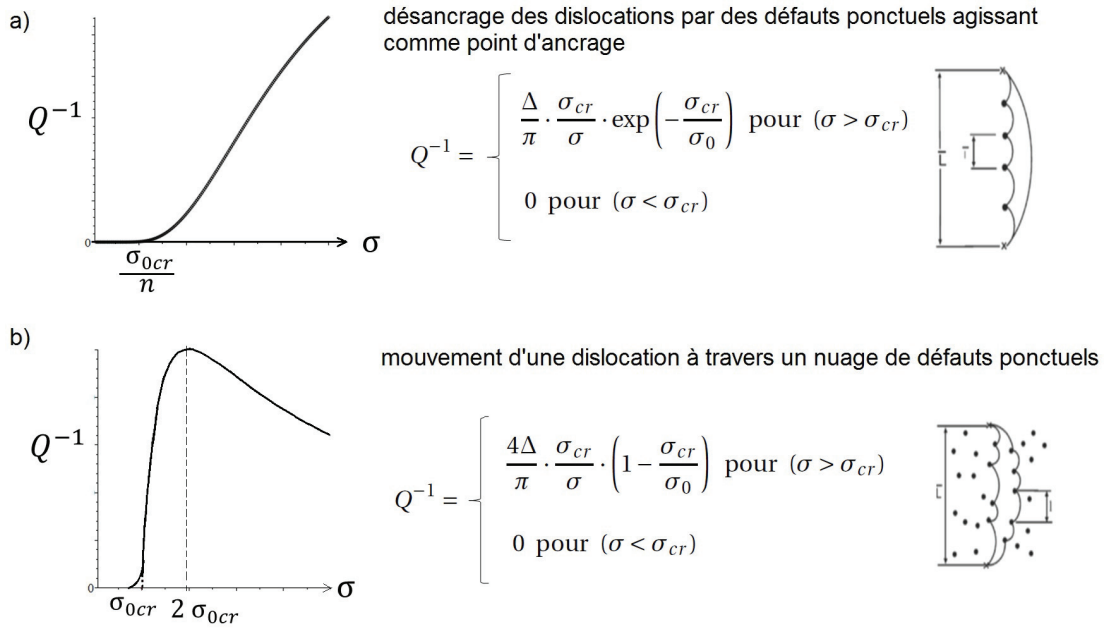


FIGURE 4.1 – Représentation schématique de l'évolution du frottement intérieur en fonction de l'amplitude de la contrainte appliquée pour : a) mécanisme de désancrage des dislocations par des défauts ponctuels agissant comme point d'ancrage ; b) mouvement des dislocations à travers un nuage de défauts ponctuels situés sur leurs plans de glissement.

à la valeur critique. Cette caractéristique n'est pas détectée sur les courbes expérimentales présentées dans les figures 3.43 et 3.44. En revanche, la courbe simulée à partir de l'équation relative au mécanisme de désancrage des dislocations de défauts ponctuels ségrégés sur sa longueur, montre une évolution beaucoup plus proche de celle observée expérimentalement. Cette équation donne lieu à une courbe caractérisée par un pic correspondant à la contrainte critique, tandis que la partie du frottement intérieur dépendant de l'amplitude démarre pour $\sigma = \sigma_{cr} / n$, où n est la densité des défauts ségrégés sur la ligne de dislocation. Pour ces raisons, et en absence d'un pic correspondant à $2\sigma_{cr}$ sur les courbes ADIF, l'exploitation des résultats dans le chapitre précédent a été focalisée sur le mécanisme de désancrage décrit par la théorie de Granato-Lücke. Finalement, la modification des courbes ADIF, suivant un recuit pendant 2 heures à 550°C, est due à l'action des précipités A , qui agissent comme points d'ancrage forts pour les dislocations et en réduisent la longueur libre. En plus, la formation des précipités A amène une réduction des défauts ségrégés sur la ligne de dislocation n , avec une augmentation conséquente de la contrainte de seuil σ_{cr} / n .

Bien qu'au moment de la rédaction de cette thèse, une caractérisation complète des précipités A n'ait pas encore été obtenue, on peut envisager que les précipités A soient des nano-composés intermétalliques cohérents impliquant le titane.

Les images de la figure 3.8, obtenues par microscopie électronique en transmission (MET) sur la variante "avec" Be après recuit de l'alliage à 550°C pendant 2 heures, mettent en évidence

des précipités cohérents, assimilables à des zones Guinier-Preston (GP) [Preston1938] d'une épaisseur d'une couche atomique et de taille inférieure à 5 nm. Dans les mêmes conditions (2 heures à 550°C), la sonde atomique tomographique (SAT) révèle la présence simultanée de clusters riches en nickel et béryllium, rattachables aux zones GP décrites auparavant, et de plus petits clusters riches en titane. Évidemment, les précipités *A* ne peuvent pas être des particules contenant du béryllium, étant donné qu'on les trouve aussi dans la variante "sans" Be. Parmi les éléments en solution susceptibles de précipiter ne restent que le titane et le nickel. On verra que l'implication du titane est confirmée par les caractéristiques de la précipitation *B*.

4.1.3 Précipitation *B*

Quand on chauffe l'alliage contenant du béryllium à 700°C, un deuxième stade de précipitation (*B*) peut être détecté sur le PTE (voir figure 3.3). Rappelons que la précipitation *B* se produit seulement dans la variante "avec" béryllium, par un long recuit (au moins 2 heures) à 700°C, précédé d'un recuit à 550°C et à 650°C.

La présence de petits clusters Be et NiBe, après recuit de l'alliage contenant le béryllium dans le domaine de température de la précipitation *A*, justifie la séquence de traitement exigée par la précipitation *B*. Dans la variante "avec" Be, le chauffage à 550°C co-précipiterait une partie du béryllium sous forme d'une beryllite NiBe. Ces clusters seraient les sites de germination des précipités *B*. La formation de monocouches riches en béryllium, antérieures aux zones GP en plaquettes, a été déjà observée sur des alliages Cu-Be chauffés entre la température ambiante et 500°C [Rioja1980]. Nous pouvons aussi exclure que ces beryllites soient déjà présentes dans le matériau, étant donné que le chauffage du matériau ST directement à 700°C ne forme pas les précipités *B* (cf. figure 3.5). Toutefois, à ce stade, la déformation du réseau cristallin, mise en évidence par le contraste sur l'image en figure 3.8, empêcherait la croissance de ces particules à plus de quelques nanomètres.

Par contre, les analyses en MET et SAT sur les précipités *B* obtenus à 700°C, ont mis en évidence la présence de titane à l'interface précipité-matrice, afin de soulager les contraintes de cohérence créées par les composés NiBe. Donc, on peut envisager que le recuit à 650°C soit nécessaire pour dissoudre les précipités *A* qui immobilisent le titane. Une fois le titane libéré, il est disponible pour ségréger sur les clusters NiBe précédemment formés, en permettant leur croissance. En fait, les précipités *B* qu'on trouve à 700°C sont des zones GP semblables à celles trouvées à 550°C, sauf qu'elles ont un diamètre supérieur (environ 20 nm). La présence de ces précipités se manifeste par une augmentation de la dureté. Toutefois, dès qu'ils grandissent, en passant des zones GP monocouches à des cristallites cubiques centrés (*B* sur-vieillis), ils perdent de leur efficacité, étant donné qu'ils deviennent cisailables.

4.1.4 Séquence de l'évolution microstructurale avec la température

De manière à fournir une vue d'ensemble de l'évolution microstructurale de l'alliage, les différentes étapes découvertes et vérifiées sont résumées en figure 4.2.

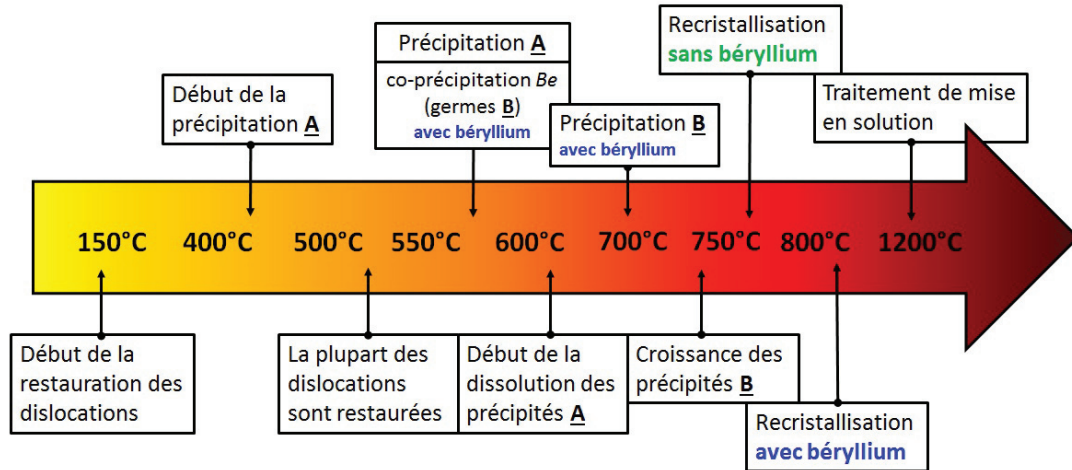


FIGURE 4.2 – Synthèse de l'évolution microstructurale de l'alliage avec la température.

Modélisation des variations du PTE

Comme on l'a vu dans le paragraphe § 2.2.2, le PTE d'un matériau est affecté par tous les défauts et/ou les transformations responsables de changer les propriétés électroniques. Cela signifie que l'évolution de la microstructure peut être reliée à l'évolution du pouvoir thermo-électrique (voir figure 4.3). Grâce aux informations obtenues à l'aide de plusieurs techniques complémentaires, nous pouvons modéliser les variations non-monotones du coefficient Seebeck de l'alliage, en déterminant l'effet des différents paramètres influençant le PTE.

À partir de la valeur du PTE dans l'état ST, choisie comme valeur de référence, nous constatons une contribution négative des dislocations qui abaissent le PTE. La figure 2.11 montre que cette contribution est à peu près linéaire avec le taux d'écrouissage, ayant un coefficient moyen de proportionnalité de l'ordre de $-0.014 \mu V/K$ [Borrelly1985]. La restauration des dislocations en excès, par contre, produit une augmentation du PTE, qu'on détecte sur les échantillons CW.

Après traitement de mise en solution à 1200°C (c'est-à-dire dans l'état ST), la valeur du PTE de la variante "sans" béryllium est $S_0^{\text{sans Be}} = 0.93 \pm 0.02 \mu V/K$, tandis que sur la variante "avec" béryllium est $S_0^{\text{avec Be}} = 0.55 \pm 0.02 \mu V/K$. Évidemment, cette baisse du PTE est due à la présence du béryllium en solution solide, pour laquelle on peut estimer une contribution $\Delta S_{SS}^{\text{Be}} \approx -0.38 \mu V/K$.

Les recuits entre 400°C et 550°C produisent une augmentation du PTE dans les deux variantes

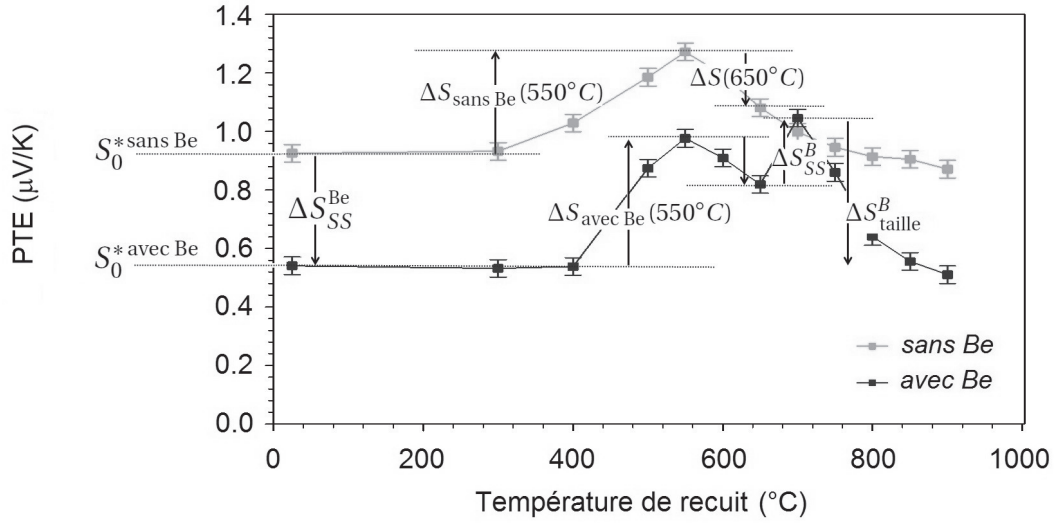


FIGURE 4.3 – Modélisation des différentes contributions aux variations du PTE avec la température.

avec et sans béryllium. Cette augmentation est due à l'appauvrissement en éléments d'alliage de la solution solide au cours de la précipitation *A* et, éventuellement, à une contribution intrinsèque des précipités eux-mêmes. En première approximation, nous pouvons donc écrire $\Delta S(550^\circ\text{C}) = \Delta S_{SS} + \Delta S_{pp}$. Rappelons que l'influence intrinsèque des précipités peut avoir une contribution négative ou positive selon la nature des contraintes internes induites. Toutefois, des études sur la séquence de précipitation des alliages Cu-Be, ont mis en évidence que les particules ayant un diamètre inférieur à 3 ou 4 nanomètres ont peu d'influence sur le PTE [Pelletier1983]. Sur la variante sans béryllium, la variation du PTE après chauffage à 550°C vaut :

$$\Delta S_{\text{sans Be}}(550^\circ\text{C}) = \Delta S_{SS}^A + \Delta S_{pp}^A = +0.35 \mu\text{V}/\text{K},$$

tandis que nous sur la variante "avec" Be nous mesurons une variation :

$$\Delta S_{\text{avec Be}}(550^\circ\text{C}) = \Delta S_{SS}^A + \Delta S_{pp}^A + \Delta S_{SS}^{\text{Be}} + \Delta S_{pp}^{\text{NiBe}} = +0.45 \mu\text{V}/\text{K}.$$

En fait, dans la variante "avec" Be, nous avons constaté que le chauffage à 550°C est aussi responsable de co-précipiter une partie du béryllium, ce dont il faut tenir compte. En admettant qu'on puisse négliger la contribution des clusters NiBe ayant un diamètre d'environ 2 nm, la différence entre les variations des deux variantes peut être attribuée à la co-précipitation d'une partie du béryllium selon la relation :

$$\Delta S_{\text{avec Be}}(550^\circ\text{C}) - \Delta S_{\text{sans Be}}(550^\circ\text{C}) \approx \Delta S_{SS}^{\text{Be}}(550^\circ\text{C}) \approx 0.10 \mu\text{V}/\text{K}.$$

La diminution du PTE après son maximum à 550°C est due à la dissolution des précipités *A*

4.1. Évolution microstructurale au cours des traitements thermomécaniques

et au retour en solution solide des éléments impliqués comme le titane. La variation du PTE après le chauffage à 650°C vaut :

$$\Delta S(650^\circ\text{C}) - \Delta S(550^\circ\text{C}) = -\Delta S_{SS}^A - \Delta S_{pp}^A \approx -0.17 \mu\text{V}/\text{K}.$$

Cette variation n'équilibre pas complètement celle due à la précipitation A ($\approx 0.35 \mu\text{V}/\text{K}$), car à cette température on n'a qu'une dissolution partielle des précipités A . Cependant, la variation due à cette dissolution est égale sur les deux variantes "sans" et "avec" béryllium, signe que cette variation ne concerne pas le béryllium ni ses clusters, mais seulement les précipités A . À partir d'ici, une baisse continue du PTE est observée sur la variante "sans" Be, où les recuits successifs continuent la dissolution des précipités A .

Sur la variante "avec" Be, par contre, un deuxième maximum du PTE, attribué à la précipitation B , est détecté pour des recuits entre 650°C et 800°C. Toutefois, contrairement aux précipités A , nous avons constaté que les précipités B ne sont pas dissous à haute température, donc ce maximum ne peut pas être attribué à un phénomène de précipitation-dissolution.

Dans ce cas, l'évolution du PTE conduisant à ce maximum est gouverné par deux effets opposés (voir figure 4.4). Le premier effet est la précipitation du béryllium encore en solution solide et du titane aux interfaces précipité-matrice conduisant à une augmentation du PTE ($\Delta S_{SS}^B > 0$). Le deuxième effet est attribué à l'influence intrinsèque des précipités B qui grandissent au cours du vieillissement. Pour des précipités en forme de plaquettes dans les alliages Cu-Be, cette contribution devrait être négative et proportionnelle à la troisième puissance de leur diamètre ($\Delta S_{\text{taille}}^B < 0$) [Pelletier1983]. L'effet de la taille d'un précipité est dû au fait que sa présence dans la matrice peut modifier les distances inter-atomiques et par conséquent, dans l'approximation des électrons libres, changer la structure de bande ainsi que l'énergie de Fermi [Blatt1976].

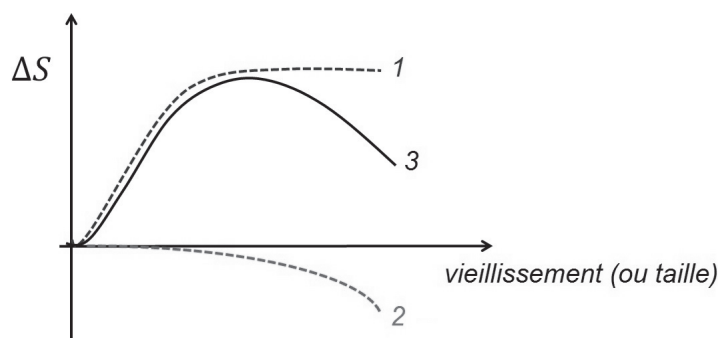


FIGURE 4.4 – Contributions à la variation du PTE au cours de la précipitation B : (1) effet de l'appauvrissement de la solution solide au cours de la précipitation ; (2) effet intrinsèque dû à la taille du précipité ; (3) variation observée sur le PTE.

Afin de mieux visualiser l'influence des différentes contributions aux variations du PTE en

fonction de la température de recuit, elles sont résumées en figure 4.5. Chaque ligne corres-

	ΔS_{ss}^{Ti}	ΔS_{pp}^A	$\Delta S_{ss}^{Be^1}$	$\Delta S_{ss}^{Be^2}$	$\Delta S_{pp}^{B^1}$	$\Delta S_{pp}^{B^2}$	ΔS_{tot}
550°C	+	+	+	+	0	0	↗
650°C	-	-	0	+	0	0	↘
700°C	+	-	+	+	-	0	↗
800°C	0	-	0	0	-	0	↘
900°C	0	0	0	-	-	0	↘

Be^1 : cœur Be^2 : joints de grain

FIGURE 4.5 – Résumé simplifié des différentes contributions aux variations du PTE de la variante "avec" béryllium, en fonction de la température de recuit (cf. fig 4.7). Le plus (+) indique une contribution positive, le moins (-) une contribution négative, et le zero (0) signifie que la contribution est absente ou négligeable.

pond à une température de recuit, tandis que les colonnes correspondent aux paramètres influençant le PTE : ΔS_{ss}^{Ti} effet du titane en solution solide, ΔS_{pp}^A contribution intrinsèque des précipités A (ici prévue positive), ΔS_{ss}^{Be} effet du béryllium en solution solide, ΔS_{pp}^B effet intrinsèque des précipités B. Étant donné que les précipités B ont été trouvés dans les grains et sur les joints de grains, mais que seulement ceux aux joints sont solubles, un exposant est ajouté afin de distinguer les deux contributions : 1 se réfère aux précipités B dans le bulk, tandis que 2 est pour les précipités B aux joints de grains. On verra plus loin que cette distinction est nécessaire pour justifier les différences dans l'évolution du PTE entre la première suite de recuits et la deuxième. L'effet résultant de la superposition des différentes contributions est affiché dans la dernière colonne. La contribution des différents paramètres à une température donnée est modélisée par rapport à l'état microstructural obtenu par le recuit à la température précédente.

Voici les contributions à la variation du PTE pour chaque température, lors de la première suite de recuits sur la variante avec "Be" (cf. figures 4.5 et 4.7) :

- Le chauffage de l'alliage à 550°C produit une augmentation du PTE. Cela est le résultat du concours des contributions positives dues à l'appauvrissement de la solution solide au cours de la formation des précipités A ($\Delta S_{ss}^{Ti} > 0$), des précipités A eux-mêmes ($\Delta S_{pp}^A > 0$), et de l'appauvrissement de la matrice en béryllium ($\Delta S_{ss}^{Be^{1,2}} > 0$), impliqué dans la formation des clusters NiBe (les germes des précipités B). En raison de la taille petite et limitée des clusters NiBe obtenus dans le bulk à cette température, nous pouvons envisager que même pendant la première série de recuits (figure 4.7), la contribution du béryllium qui précipite aux joints de grains soit plus importante que

4.1. Évolution microstructurale au cours des traitements thermomécaniques

celle du béryllium qui précipite dans le bulk ($\Delta S_{SS}^{Be^1} < \Delta S_{SS}^{Be^2}$).

- Suite au recuit à 650°C, la dissolution des précipités *A* amène deux contributions négatives, dues au retour en solution solide du titane ($\Delta S_{SS}^{Ti} < 0$) et à la diminution de la contribution intrinsèque des précipités eux-mêmes ($\Delta S_{pp}^A < 0$), et une contribution positive due à une partie du béryllium qui continue à précipiter sur les clusters aux joints de grains ($\Delta S_{SS}^{Be^2} > 0$). L'effet résultant est une diminution du PTE par rapport à la valeur obtenue après recuit à 550°C.

À ce stade, la contribution du béryllium qui précipite dans le cœur est absente ($\Delta S_{SS}^{Be^1} = 0$) car la croissance des clusters NiBe dans le bulk est limitée à quelque nanomètres par les contraintes internes. Par contre, nous pouvons envisager que les précipités aux joints de grains sont moins assujettis à ces contraintes, en raison du caractère moins ordonné de la structure cristallographique du joint, et donc ils peuvent continuer à grandir. Pour les mêmes raisons, les contributions intrinsèques dues aux précipités eux-mêmes sont encore négligées.

- Le recuit à 700°C produit une augmentation du PTE dans la variante "avec" Be. Cela est le résultat des contributions positives dues à la précipitation du béryllium et du titane sur les précipités *B* ($\Delta S_{SS}^{Ti,Be} > 0$), qui dominent sur la contribution négative due à l'effet de taille des précipités *B* dans le cœur ($\Delta S_{pp}^{B^1} < 0$). La contribution des précipités *B* sur les joints de grains est encore négligée ($\Delta S_{pp}^{B^2} = 0$), en supposant que les contraintes créées par les précipités aux joints de grains sont négligeables.
- Le recuit à 800°C amène seulement les contributions négatives dues à l'effet de taille des précipités *B* dans le cœur ($\Delta S_{pp}^{B^1} < 0$). La dissolution complète des précipités *A* contribue aussi à la baisse du PTE, avec la suppression de la contribution intrinsèque des précipités eux-mêmes ($\Delta S_{pp}^A < 0$).
- Le recuit à 900°C amène les contributions négatives dues à l'effet de taille des précipités *B* dans le bulk ($\Delta S_{pp}^{B^1} < 0$) et au retour du béryllium en solution solide, suite à la dissolution des précipités *B* aux joints de grains ($\Delta S_{SS}^{Be^2} < 0$).

Finalement, sur les figures 4.6, 4.7, 4.8, et 4.9, les courbes du PTE sont présentées avec les différentes contributions décrites, afin d'aider l'interprétation des variations non-monotones mesurées expérimentalement. Les lignes en pointillés représentent la valeur du PTE obtenue avec le recuit à la température précédente. Cette valeur est choisie comme référence pour la variation du PTE suite au recuit à la température considérée. Les contributions positives sont empilées au-dessus de cette ligne, tandis que les contributions négatives sont empilées au-dessous. La flèche résume la variation totale à chaque température. Comme nous avons accès seulement à l'amplitude de la variation totale, la répartition dans les différentes contributions est une extrapolation.

Ce modèle semi-quantitatif a l'avantage de justifier les variations détectées au cours des doubles passages déjà présentés sur la figure 3.4. En arrêtant la première série de recuits à 700°C (figure 4.8), au cours du deuxième passage nous trouvons :

- La variation à 550°C (plus faible que celle mesurée pendant la première série) ne se justifie qu'avec les contributions positives de la précipitation *A*.

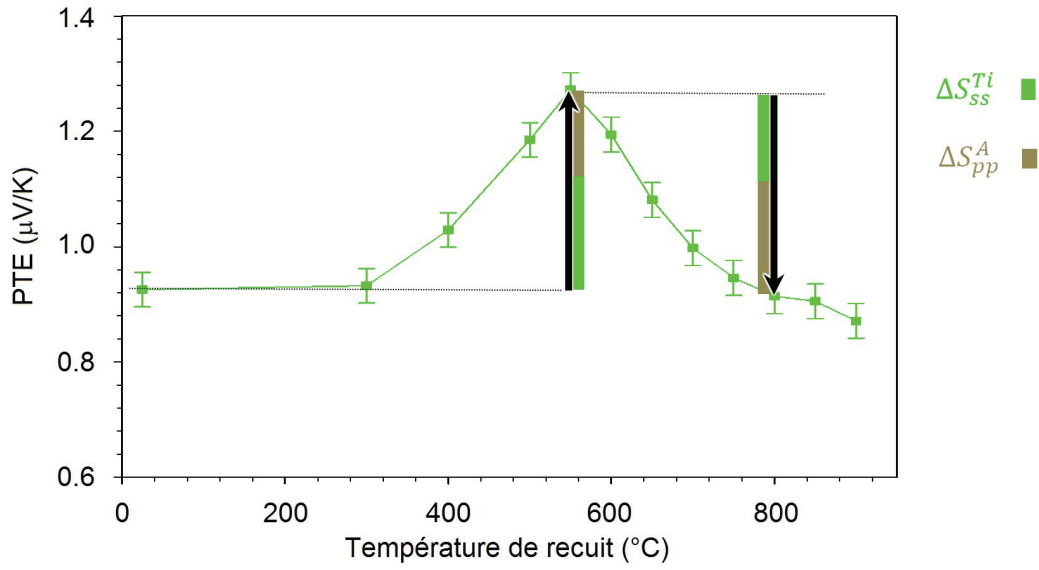


FIGURE 4.6 – Contributions à la variation du PTE dans l'alliage "sans" Be.

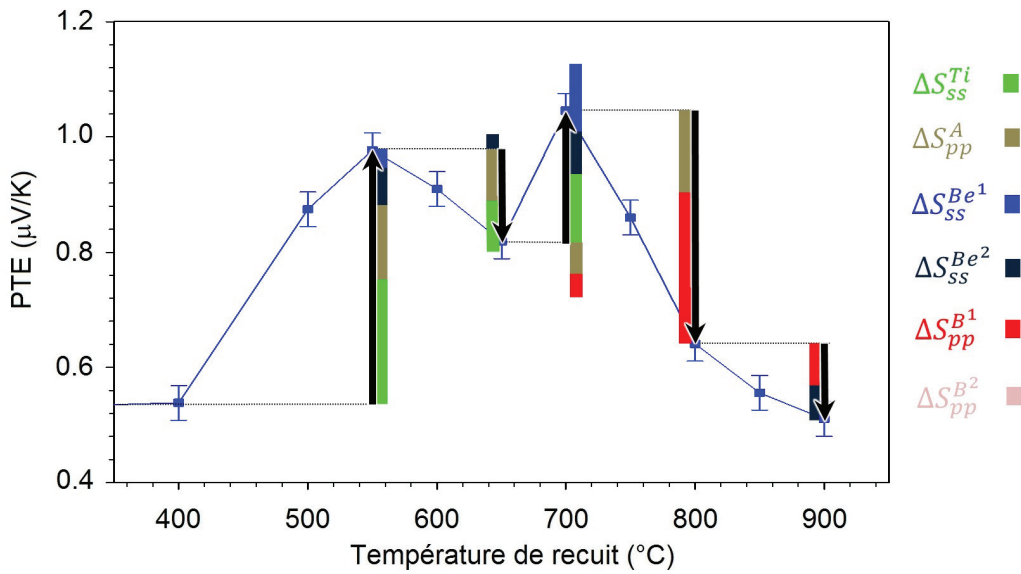


FIGURE 4.7 – Contributions à la variation du PTE dans l'alliage "avec" Be, lors de la première suite de recuits.

- La faible variation entre 650°C et 700°C est due à la compensation de deux effets opposés : le début de dissolution des précipités A ($\Delta S_{pp}^A < 0$) et la précipitation du titane à l'interface des précipités B ($\Delta S_{ss}^{Ti} > 0$). Étant donné qu'on est au deuxième passage, nous pouvons envisager que la quantité de béryllium précipité n'augmente pas, avant de chauffer à plus haute température que la température maximale atteinte lors du premier passage. Donc à ce stade on considère $\Delta S_{ss}^{Be} = 0$.

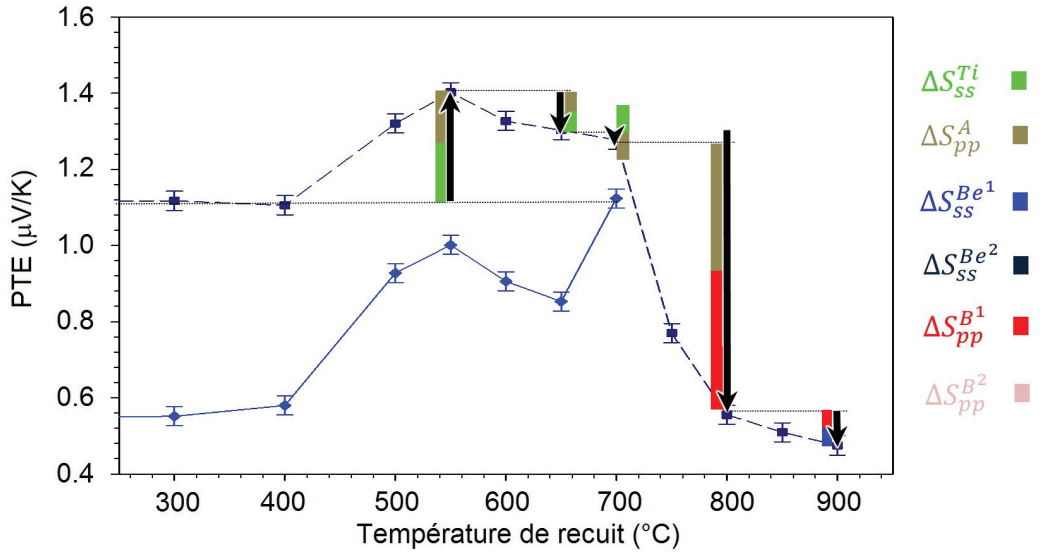


FIGURE 4.8 – Contributions à la variation du PTE dans l'alliage "avec" Be au cours d'un deuxième passage (courbe en traitillé), avec le premier passage arrêté à 700°C.

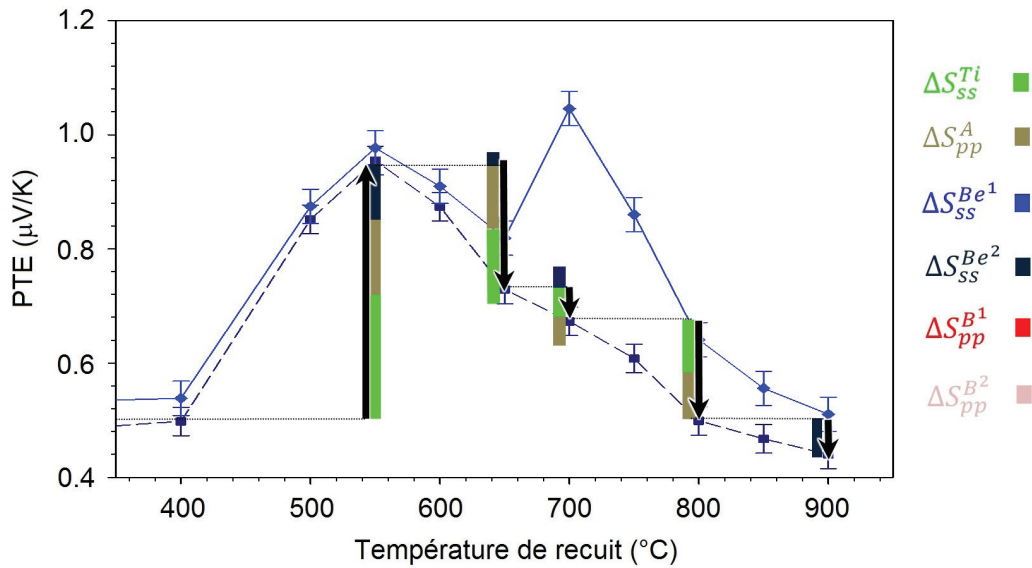


FIGURE 4.9 – Contributions à la variation du PTE dans l'alliage "avec" Be au cours d'un deuxième passage (courbe en pointillés), avec le premier passage arrêté à 900°C.

- Ensuite, la chute du PTE pour le recuit à 800°C est donnée par les contributions négatives dues à la dissolution complète des précipités A , et à l'effet de taille des précipités B dans le cœur (ΔS_{pp}^A et $\Delta S_{pp}^{B^1} < 0$). En fait, au cours du premier passage arrêté à 700°C, le précipités B n'avaient pas encore atteint leur taille maximale.
- Le recuit à 900°C produit une baisse due à la contribution négative de l'effet de taille des précipités B dans le cœur ($\Delta S_{pp}^{B^1} < 0$) et au retour du béryllium en solution solide,

suite à la dissolution des précipités *B* aux joints de grains ($\Delta S_{SS}^{Be^2} < 0$).

En arrêtant la première série de recuits à 900°C (figure 4.9), les précipités *B* dans le cœur ne sont pas dissous au cours du premier passage, et leur contribution reste constante tout au long du deuxième passage, en gardant l'abaissement du niveau du PTE obtenu à la fin du premier passage :

- La variation à 550°C prend en compte la contribution positive du béryllium qui re-précipite dans les clusters NiBe aux joints de grains. En fait, par les mesures de spectroscopie mécanique nous avons remarqué la dissolution des précipités *B* aux joints de grains autour de 900°C.
- Les recuits à 650°C et 700°C produisent la dissolution des précipités *A*, avec les deux contributions négatives dues au retour en solution solide du titane ($\Delta S_{SS}^{Ti} < 0$) et à la diminution de la contribution intrinsèque des précipités eux-mêmes ($\Delta S_{pp}^A < 0$). La contribution positive due à une partie du béryllium qui continue à précipiter sur les clusters aux joints de grains ($\Delta S_{SS}^{Be^2} > 0$) n'arrive pas à compenser l'effet négatif global sur le PTE.
- Le recuit à 800°C amène une chute ultérieure du PTE due à les contributions négatives de la dissolution complète des précipités *A* (ΔS_{SS}^{Ti} et $\Delta S_{pp}^A < 0$).

4.2 Amélioration des propriétés mécaniques

Une fois exploitée la séquence de précipitation, il est très important de comprendre son influence sur l'évolution des propriétés mécaniques. La valeur maximale de la dureté est obtenue avec la coexistence des précipités *A* et *B*. D'après l'évolution de la courbe PTE, la précipitation *B* est moins prononcée sur des échantillons écrouis, c'est-à-dire dans l'état initial CW. Donc, le traitement de mise en solution à 1200°C semble nécessaire pour créer une matrice sursaturée en béryllium, prête à précipiter une partie du Be sous forme des clusters NiBe, c'est-à-dire les germes pour les précipités *B*. Toutefois, après mise en solution, l'alliage a une dureté peu élevée (environ 240 HV). Pourtant, en combinant les durcissements par laminage et par traitement thermique, nous pouvons donner à l'alliage les propriétés désirées.

Compte tenu des conditions pour la formation des précipités *B* (surtout la création d'une matrice sursaturée, mais aussi la température élevée et une séquence de traitements exigeant des longs recuits au-delà de la restauration des dislocations), il est avantageux d'introduire les précipités *B* avant écrouissage à froid. Évidemment, là où il n'y a pas de problèmes d'usinage, ce procédé permet de chauffer encore la matière pour former les précipités *A*, tout en gardant une certaine densité de dislocations responsables du durcissement par écrouissage et de l'interaction (au moins) avec les précipités *A*.

Dans la variante "avec" béryllium, la présence des précipités *B* dans l'état écroui produit une augmentation de la dureté d'environ +5%, par rapport au durcissement obtenu par le béryllium en solution solide, c'est-à-dire +10% en terme de dureté par rapport à la variante

"sans" Be. Finalement, en supposant une augmentation de la dureté d'environ +25% due aux précipités *A*, la formation des précipités *B* dans la variante "avec" Be, nous permet d'obtenir un durcissement du matériau jusqu'à +40% par rapport à la variante "sans" béryllium.

Sur la limite élastique, l'effet des précipités *A* est assez clair et conforme à ce que l'on peut attendre, avec une augmentation d'environ 1900 MPa, tandis que les précipités *B* ne semblent pas avoir un effet significatif. Cependant, si l'on regarde les valeurs absolues affichées en figure 3.36, on trouve que les précipités *B* augmentent légèrement la limite élastique par rapport à la valeur obtenue sur un échantillon simplement écroui. Ensuite, la formation des précipités *A*, en présence des *B*, produit une limite élastique légèrement inférieure à celle mesurée seulement en présence des précipités *A*. Cette incongruence apparente pourrait se justifier par le double rôle du titane. En fait, en présence des précipités *B*, le titane est déjà concentré autour de ces précipités. Cela pourrait signifier qu'il y a moins de titane disponible pour la formation des précipités *A*.

En ce qui concerne le module, par contre, l'analyse de la variance a montré que les précipités *A* augmentent le module élastique d'environ 50 GPa, tandis que les précipités *B* le diminuent dans une moindre mesure (environ 8 GPa).

4.3 Rôle des éléments ajoutés à la composition de base

4.3.1 Le béryllium

Nous savons que le béryllium ajouté en petites quantités aux métaux lourds et à leurs alliages est soluble à température élevée et forme ainsi avec les métaux ou avec une de leurs phases une solution solide [Jayaram1993, Dossett2006]. L'entrée en solution solide du béryllium ajouté à la composition de base de l'alliage est confirmée par la baisse globale du niveau de pouvoir thermoélectrique, qui est très sensible aux éléments en solution solide. En fait, après le traitement de mise en solution à 1200°C (voir l'état initial ST), mais aussi après écrouissage à froid (voir état initial CW), le PTE de la variante "avec" Be se situe sur des valeurs plus basses que la variante "sans" Be dans les mêmes conditions. Si l'on regarde les courbes de dureté obtenues sur les deux variantes "sans" et "avec" béryllium dans l'état ST ou CW (figure 3.30), nous constatons que la seule présence du béryllium induit un premier durcissement par solution solide [Takasugi1986], quantifiable à environ +5%.

En plus d'être responsable d'un deuxième stade de précipitation (*B*), le béryllium semblerait avoir aussi une action catalytique sur la première précipitation *A*. En admettant que cette précipitation soit contrôlée par un phénomène de diffusion, les énergies d'activation obtenues par la cinétique en PTE et par le pic P1 en spectroscopie mécanique dans la variante avec béryllium sont toujours inférieures d'environ 0.2 eV par rapport à celle sans béryllium.

Nos résultats semblent également indiquer que le béryllium a un rôle sur la mobilité des joints de grains. Plusieurs études montrent que les éléments d'alliage modifient le processus de la re-

cristallisation et peuvent en augmenter la température de début [Jouffrey1995, Nestorovi2004, Capdevila2010]. Les courbes de dureté réalisées en fonction de la température de recuit sur des échantillons écrouis (figure 3.30) sont caractérisées par une chute de la dureté au-dessus de 750°C due à la recristallisation, comme l'ont montré aussi les images de métallographie de la figure 3.31. Sur la variante "avec" Be, la température de recristallisation se situe autour de 800°C, au lieu de 750°C dans la variante "sans" Be. Les spectres de frottement intérieur, réalisés sur des échantillons écrouis au même taux d'écrouissage (figure 3.47), confirment que la température de recristallisation, ici identifiée avec la température du pic, est environ 40°C plus élevée dans la variante "avec" Be que dans la variante "sans" Be. Cela peut s'expliquer par le fait que le béryllium modifie la mobilité des joints de grains, qui donc ont besoin de plus d'énergie (voire une température plus élevée) pour bouger et se réorganiser au cours de la recristallisation. Cependant, le mécanisme microscopique responsable d'un tel effet macroscopique (environ +50° sur la température de recristallisation) n'est pas encore compris complètement.

Parmi les mécanismes possibles, nous pouvons envisager soit que le béryllium en solution solide forme une atmosphère d'impuretés autour des joints de grains contrôlant leur mouvement par traînage, soit qu'il agisse sous forme de précipités qui ancrent plus ou moins fortement les joints. Bien que le béryllium augmente la vitesse de migration de joints dans l'aluminium en empêchant la ségrégation du fer dans les joints [Boutin1975], d'autres expériences montrent qu'en présence de plusieurs solutés, les interactions impuretés-joints peuvent être très fortement modifiées. Étant donné que notre superalliage contient jusqu'à 8 éléments, le rôle joué par le béryllium dans l'aluminium n'est pas représentatif. En revanche, l'ajout de béryllium dans d'autres alliages est responsable de réduire la taille moyenne des grains en freinant la mobilité des joints [Postnikov1984, Feng2015].

En ce qui concerne l'ancrage de joints, nous avons constaté que le béryllium précipite avec le nickel sous forme d'une beryllite NiBe, et des précipités ont été détectés aux joints de grains de la variante "avec" béryllium (figure 3.61). Le comportement du pic P2 sur les spectres de frottement intérieur montrés en figure 3.48 est compatible avec une relaxation due au mouvement des joints de grains. En particulier, la présence de précipités NiBe aux joints de grains dans la variante "avec" Be pourrait bloquer les mouvements des joints. Une fois les précipités dissous, les joints sont libres de glisser et le pic P2 se manifeste.

Hystérèse du pic P2 dans la variante "avec" Be

L'hystérèse du pic P2 n'est pas observée sur la variante "sans" béryllium, où aucun précipité n'a été trouvé sur les joints de grains. Malgré le fait que ce pic à haute température n'est pas observé sur des échantillons dans l'état ST, le pic P2 ne peut pas être attribué aux dislocations surtout pour deux raisons :

- Premièrement, les valeurs des énergies d'activation ainsi que les temps caractéristiques ne sont pas compatibles avec celles d'un pic de dislocations.
- Deuxièmement, l'hystérèse sur la variante "avec" Be ne peut s'expliquer qu'avec un

processus réversible tel qu'une précipitation-dissolution. En fait, nous avons montré que les particules intra-granulaires NiBe, voire les précipités *B* dans les grains, ne sont pas dissous dans la gamme de température balayée dans le pendule.

Plutôt, nous avons constaté que dans leur état sur-vieillis, ils sont cisailables. Donc, l'interaction dislocations-précipités ne devrait pas conduire à une hystérèse reproductible sur tous les cycles de mesure, mais plutôt à un pic stable.

Son absence sur les échantillons ST (cf. figure 3.63) pourrait s'expliquer par la taille de grains. Dans l'or, par exemple, il a été montré que la température d'un pic dû au glissement des joints de grains augmente avec la taille des grains [Audren2014]. En particulier, pour des grains environ 4 fois plus grands, la température du pic augmenterait d'environ 100°C. Cette dépendance pourrait donc faire bouger le pic P2 hors de la plage de température investiguée. Cependant, les spectres en fréquences sur la figure 3.62 ne montrent aucun pic à haute température dans l'état ST. Rappelons qu'un des avantages des mesures en fréquence est la possibilité d'étudier ce qui serait le comportement d'un matériau à des températures plus élevées que la température maximale accessible avec le four, en augmentant la plage de fréquence vers les basses fréquences.

Dans le cas où le mécanisme de relaxation est dû à la migration des joints, ce n'est plus la position du pic (voire la température) qui change avec la taille des grains, mais la hauteur du pic. En particulier, l'intensité de la relaxation due à la migration d'un joint de grain serait proportionnelle à la taille du grain [Audren2014].

Une hypothèse alternative est que le pic P2 soit dû aux joints de "macles". Un joint de macle est un type particulier de joint de grain qui sépare deux cristaux identiques, reliés par une opération de réflexion. Étant donné que les macles sont données par une transformation de cisaillement du cristal parallèlement au plan du miroir, leur formation se produit sous des contraintes suffisamment élevées (macles mécaniques ou deformation twins) ou, dans les métaux et les alliages à faible énergie de défaut d'empilement, pendant la recristallisation (macles de croissance ou annealing twins) [Blanter2007].

Dans ce cas, la même interprétation que pour les joints de grains s'appliquerait aux joints de macles. La présence de précipités NiBe dans la variante contenant le béryllium empêcherait la migration des macles, tandis que leur dissolution libérerait le mécanisme de relaxation. Toutefois, en raison de l'ajustement atomique parfait entre les deux surfaces, les joints de macles ne peuvent bouger que par migration. Il a été montré [Audren2014], que l'intensité de la relaxation due à la migration des joints de grains, dans un polycrystal soumis à une contrainte externe, est donnée par la relation :

$$\Delta_{\text{migration,poly}} = \rho \frac{\theta^2 d}{64\gamma J_N} \quad (4.1)$$

avec θ l'angle de désorientation entre deux grains, γ un paramètre lié à la force de rappel due à l'énergie de surface, J_N la complaisance tenant en compte la déformation élastique, et d la

taille des grains. Cette formule se base sur l'hypothèse que chaque grain contribue avec un seul joint, c'est-à-dire la densité de joints de grains est fixée à $\rho = 1$. Or, si on considère les macles comme des surface capables de migrer, on peut grossièrement estimer la densité des macles par grain, avec le rapport entre la surface totale des macles et le volume du grain, selon la relation (fig. 4.10) :

$$\rho = \frac{A}{V} \propto \frac{nd^2}{d^3} = \frac{n}{d} \quad (4.2)$$

où l'on considère des macles parallèles et étendues sur toute la longueur du grain. Cela signifie que l'intensité de la relaxation due à la migration des macles dépend de la quantité de macles impliquées dans le mécanisme de relaxation, selon la relation :

$$\Delta_{\text{migration, poly}} = \rho \frac{\theta^2 d}{64\gamma J_u} \propto \frac{n}{d} \frac{\theta^2 d}{64\gamma J_u} \propto n \quad (4.3)$$

où on a explicité la densité des surfaces soumises à la migration.

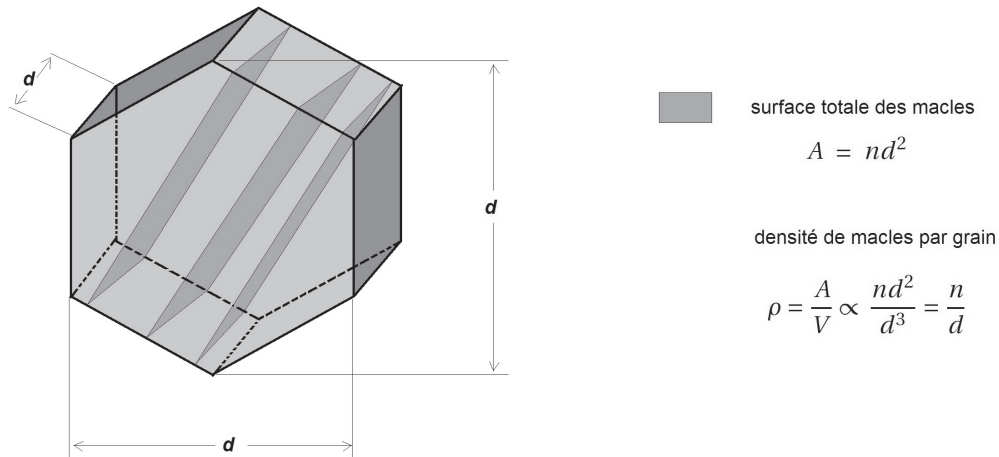


FIGURE 4.10 – La densité de macles dans un grain de taille d peut être estimée par le rapport entre la surface totale des macles nd^2 , et le volume du grain d^3 .

Malgré la difficulté à estimer le fond d'amortissement à soustraire sur les spectres de frottement intérieur, nous observons une augmentation de la hauteur du pic P2 avec le taux d'écroissage avant recristallisation, ce qui est compatible avec une densité plus élevée des macles impliquées dans la relaxation. Cette observation est parfaitement compatible avec le fait que la densité de macles créée au cours de la recristallisation augmente avec le taux d'écroissage avant recristallisation [Jin2013].

Par contre, en homogénéisant la texture du matériau, le traitement de mise en solution à 1200°C réduit la densité des macles, ce qui justifierait l'absence du pic dans l'état ST. Dans l'alliage Mg-3Cu-1Mn (CM31), un pic attribué aux macles a été observé sur un échantillon

laminé, tandis qu'il est supprimé sur un échantillon pleinement recuit [Zhou2013].

À ce stade de l'étude, l'hypothèse la plus plausible pour le pic P2 reste donc qu'il soit dû à un mécanisme de relaxation aux joints de grains ou aux macles, mais pas aux dislocations. Cependant, l'interprétation de ce pic reste un des points à clarifier, et d'autres investigations seront nécessaires afin de mieux en comprendre le mécanisme.

4.3.2 Le titane

Apparemment le titane joue un rôle fondamental dans ce matériau. Même sans preuve directe, nous pouvons envisager, par exclusion des autres éléments, que le titane soit impliqué dans la précipitation *A*, avec toutes les conséquences qu'on vient de décrire au niveau de propriétés mécaniques. Effectivement, c'est la précipitation *A* qui, en synergie avec le durcissement par écrouissage, amène la plupart du durcissement. De plus, nous avons trouvé que le titane joue un rôle particulier aussi sur les précipités *B*. En fait, en ségréguant à l'interface précipité-matrice, il en permet la croissance, tandis que son absence sur les particules observées aux joints de grains permettrait aux précipités de se dissoudre.

5 Conclusions

L'étude expérimentale présentée dans ce travail de thèse nous a permis d'améliorer les connaissances sur l'évolution microstructurale d'un superalliage Co-Ni-Cr, au cours de différents traitements thermomécaniques, ainsi que l'influence de la microstructure sur les performances de la matière. Afin de comprendre le rôle sur les propriétés mécaniques des éléments ajoutés tels que le béryllium, deux variantes de ce superalliage ont été étudiées. Les différentes étapes de l'évolution microstructurale peuvent être résumées comme suit :

1. Le chauffage entre 250°C et 500°C du matériau écroui à froid produit la restauration des dislocations en excès. Du point de vue des propriétés mécaniques, on a constaté que l'élimination d'une partie des dislocations amène une première augmentation du module dynamique, tandis que le durcissement structural n'en est pas affecté.
2. L'exposition de ce superalliage à une température entre 550°C et 600°C produit un durcissement significatif du matériau sur les deux variantes. Malgré l'absence d'une observation directe, nos investigations convergent sur un durcissement causé par la formation d'une précipitation cohérente finement dispersée, qu'on appelle *A*, impliquant le titane. Les spectres de frottement intérieur (ADIF) nous ont permis de développer un modèle phénoménologique, qui justifie ce durcissement avec le blocage des précipités *A* agissant comme des points d'ancrage forts sur les dislocations. Les précipités *A* produisent aussi une augmentation remarquable du module élastique (+25%) et de la limite élastique (+240%). Toutefois, le matériau se fragilise.
3. Dans la variante "avec" Be, le recuit entre 550°C et 600°C co-précipite une partie du béryllium sous forme d'une béryllite NiBe. Ces particules sont les germes nécessaires à la formation du deuxième stade de précipitation *B*.
4. Le recuit des échantillons entre 650°C et 800°C sur la variante "sans" béryllium, produit la dissolution des précipités *A* précédemment formés à 550°C.
Sur la variante "avec" Be, les recuits entre 650°C et 800°C conduisent à la formation et à la croissance de précipités *B*.
Ces précipités sont des composés intermétalliques NiBe, ayant une structure cubique centrée ordonnée, dans une matrice cubique faces centrées. Leur croissance est pos-

sible grâce à la ségrégation du titane sur l'interface précipité-matrice, qui permet le soulagement des contraintes de cohérence.

5. La recristallisation se produit pour des températures de recuit supérieures à 750°C pour la variante "sans" béryllium, et supérieures à 800°C pour celle "avec" béryllium.

L'un de défis de cette thèse était la compréhension du rôle joué par le béryllium, en tant qu'élément ajouté à la composition de base. Au niveau de l'amélioration des propriétés mécaniques, le béryllium contribue d'abord avec un durcissement par solution solide. Toutefois, le maximum de la dureté s'obtient avec la présence simultanée des précipités *A* et *B*. En particulier, la séquence des traitements thermomécaniques nécessaire à atteindre ce maximum prévoit dans l'ordre : la formation des précipités *B*, l'écrouissage à froid, et au final la formation des précipités *A*.

Concernant le rôle du béryllium, on a remarqué une action catalytique du béryllium sur la première précipitation *A*, caractérisée par une diminution de l'énergie d'activation relative au mécanisme diffusif lié à la formation des précipités *A*, en accord avec les observations de la cinétique en PTE et du pic P1 en spectroscopie mécanique. En outre, le béryllium agit aussi sur la mobilité des joints de grains, en augmentant la température de recristallisation de la matière écrouie. L'action du béryllium sur les joints de grains est aussi mis en évidence par le comportement hystérétique du pic P2 sur les spectres de frottement intérieur à haute température. D'après les indications collectées, on peut envisager que le mécanisme responsable du pic P2 soit la migration des macles. L'hystérèse du pic P2, qui n'est pas observée sur les échantillons issus de la variante "sans" béryllium, est due à la présence des précipités *B* aux joints de grains (voire sur les macles), qui en absence du titane à l'interface peuvent être dissous.

Parmi les éléments présents dans la composition de base de ce superalliage, le titane semble avoir le rôle plus intéressant, étant donné qu'il est impliqué directement dans la précipitation *A*, et il agit pour stabiliser la précipitation *B*. En fait, la dissolution des précipités *B* aux joints de grains est justifiée par l'absence du titane à l'interface précipité-joint.

Perspectives

Une fois l'évolution de la microstructure avec la température caractérisée, plusieurs scénarios s'ouvrent. À partir de ces résultats, on peut viser à l'amélioration des performances de ce superalliage. Dans ce travail, l'étude de la relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques s'est concentrée surtout sur l'évaluation de la dureté, du module, et de la limite élastique. Nous avons remarqué que la précipitation d'une nouvelle phase, découverte au cours de ce travail et liée à la présence du béryllium, est la source d'un durcissement supplémentaire du matériau, sans affecter la limite élastique.

Afin de compléter la connaissance de l'influence de la microstructure sur les performances du matériau, la suite naturelle de ce travail devrait se concentrer sur l'évaluation de cette

nouvelle phase durcissante, mais également sur la fatigue, c'est-à-dire sur la modification des propriétés locales d'un matériau sous l'action de contraintes variables dans le temps. En parallèle, nous avons constaté que le durcissement le plus important vient de la précipitation *A*.

Davantage d'investigations sont encore nécessaires pour arriver à caractériser la structure et la composition chimique de ces précipités, toutefois nous pouvons envisager qu'ils impliquent le titane et ils ne sont pas liés à la présence du béryllium. Une des hypothèses à tester pourrait donc être d'augmenter la concentration de titane, en essayant de remplacer efficacement l'effet durcissant du béryllium et de ses phases, avec une précipitation *A* plus étendue. En fait, l'élimination du béryllium parmi les éléments d'alliage serait un avantage pour le producteur à la fois en termes économiques et en termes de durabilité environnementale et de santé. De plus, la séquence des traitements thermomécaniques nécessaire à la précipitation *B* est loin d'être triviale.

Il est évident que, pour que cela soit possible, d'autres études seront nécessaires. Par exemple, l'influence de la fraction volumique des précipités *A* sur les performances du matériau n'est pas bien connue. Enfin et surtout, les connaissances développées dans ce travail ouvrent la voie pour la mise en œuvre d'autres mesures visant l'optimisation des processus de production en termes de températures et durées de recuits, afin d'obtenir les propriétés désirées.

A Équation de Granato-Lücke

En présence d'un mécanisme d'interaction tels que le désancrage d'une dislocation des défauts ponctuels ségrégés en dessus, la théorie de Granato-Lücke prédit la dépendance du frottement intérieur de l'amplitude (cf. fig. 3.41).

Dans ce modèle, le mouvement d'une dislocation est analogue à celui d'une corde vibrante qui peut être bloquées par deux types d'ancres : les ancres forts, tels que les précipités ou les nœuds du réseau de dislocations, et les ancres faibles tels que les solutés par exemple. Le modèle est ainsi caractérisé par deux longueurs caractéristiques : la longueur L correspondant à la distance entre deux points d'ancrage forts, et la longueur l correspondant à la distance entre deux points d'ancrage faibles, avec $n = L/l$ qui définit la densité des obstacles ponctuels ségrégés sur les dislocations.

En l'absence de contrainte, la dislocation est supposée être dans une position rectiligne et épinglée par les deux types de points d'ancrage. Cet ancrage est le résultat de l'interaction entre le champ de contrainte de la dislocation et celui des défauts [Cottrell 1948]. Sous l'effet d'une faible contrainte σ_0 , la dislocation commence à se courber entre ses points d'ancrage et à exercer une force $f_{\sigma_0} = \sigma_0 b l$ sur chaque ancre, où b est le vecteur de Burgers de la dislocation. Le désancrage a lieu lorsque l'amplitude de la contrainte σ_0 dépasse une valeur critique σ_{0cr} liée à la force d'interaction de l'obstacle avec la dislocation f_m par la relation :

$$\sigma_{0cr} = \frac{f_m}{bl} \quad (A.1)$$

Le désancrage de la dislocation d'un ancreur (faible) provoque une augmentation de la longueur l . Par conséquent, la force exercée sur les points voisins augmente et un désancrage en cascade se produit sur l'ensemble du segment de dislocation confiné par deux points d'ancrage forts.

Le modèle rhéologique décrivant ce mécanisme de désancrage est présenté sur la figure A.2a, où un verrou (lock) avec une contrainte critique σ_{0cr} remplace le piston de viscosité du solide anélastique (cf. fig. 2.4). La courbe contrainte-déformation en figure A.2b montre une hysté-

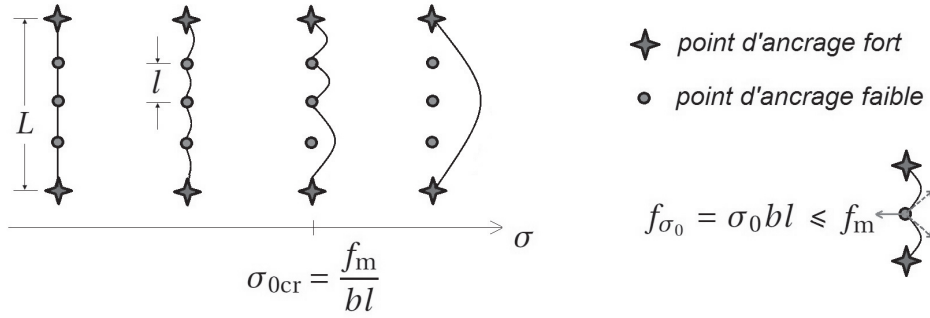


FIGURE A.1 – Représentation schématique du phénomène de désancrage des dislocations des défauts ponctuels.

rière caractérisée par un saut brutal au niveau critique de la contrainte σ_{0cr} . Si la contrainte appliquée σ_0 est inférieure à la valeur critique, la dislocation reste bien ancrée et aucune hystérèse est observée.

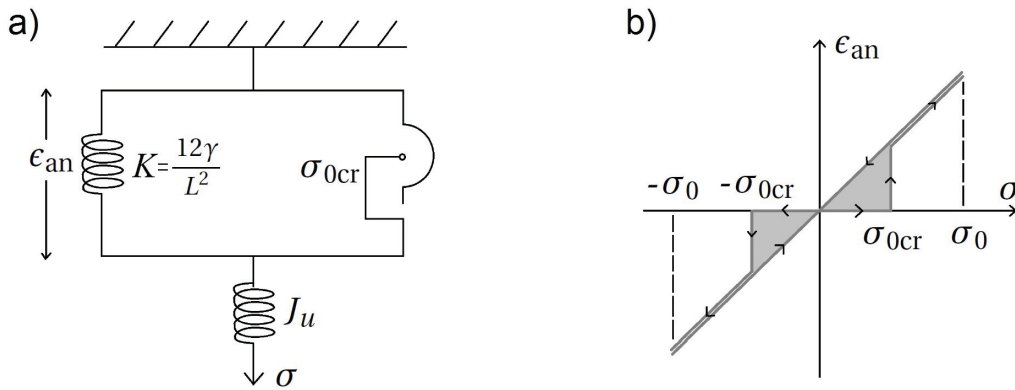


FIGURE A.2 – a) Modèle rhéologique et b) courbe contrainte-déformation décrivant le phénomène de désancrage d'une dislocation des défauts ponctuels.

L'énergie dissipée pendant un cycle de mesure correspond à la zone sous la courbe contrainte-déformation, et la perte mécanique est donnée par

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W_{\max}} \quad (\text{A.2})$$

donc, si $\sigma < \sigma_{0cr}$ la perte mécanique de la dislocation ancrée sera nulle.

La déformation d'une dislocation sous l'effet d'une contrainte σ s'exprime généralement par la loi d'Orowan [Schaller2001] :

$$\epsilon_{an}(\sigma) = b\bar{u} = \frac{b^2 L^2}{12\gamma} \sigma_0 \quad (\text{A.3})$$

avec b , le vecteur de Burgers et $\bar{u} = \frac{\sigma b L^2}{12\gamma}$, le déplacement moyen de la dislocation, où γ est la

tension de ligne de la dislocation courbée (cf. fig A.3a).

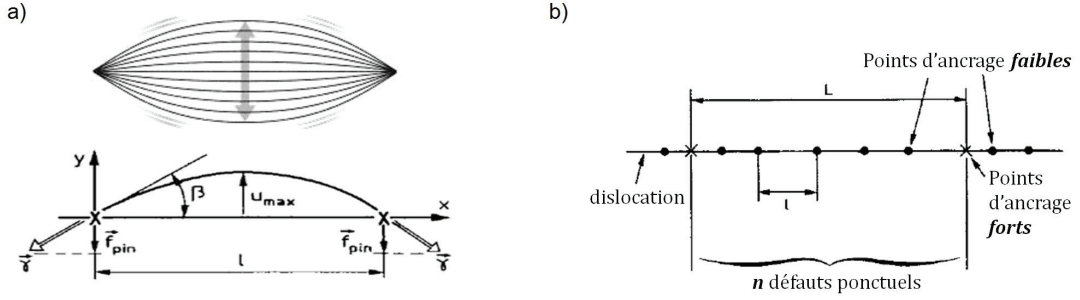


FIGURE A.3 – a) Dislocation arquée sous l'effet d'une contrainte. La tension de ligne γ compense la force élastique σb et b) Distribution des distances l entre deux défauts ponctuels ségrégés sur la ligne de dislocation.

À partir de la définition de perte mécanique (A.2) et de la surface ΔW présentée en figure A.2b, nous pouvons écrire :

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\sigma_{0cr} \epsilon_{an}(\sigma_{0cr})}{\sigma_0 \epsilon_0 / 2} = \frac{b^2 L^2}{12\pi \gamma J_u} \frac{\sigma_{0cr}^2}{\sigma_0^2} = \Delta_0(L) \frac{\sigma_{0cr}^2}{\sigma_0^2} \quad (A.4)$$

où la déformation ϵ_{an} a été évaluée à $\sigma = \sigma_{0cr}$.

La fonction de Heaviside $\Theta(x)$, prenant la valeur 1 pour tous les réels positifs et la valeur 0 pour les réels strictement négatifs, nous permet d'écrire la perte mécanique pour une valeur arbitraire de la contrainte σ_0 comme :

$$\Delta(L) = \Delta_0(L) \left(\frac{\sigma_{0cr}}{\sigma_0} \right)^2 \cdot \Theta(\sigma_{0cr} - \sigma_0) \quad (A.5)$$

où

$$\Delta_0(L) = \frac{b^2 L^2}{12\pi \gamma J_u} \quad (A.6)$$

est l'intensité de la relaxation de Debye pour une dislocation de longueur L désancrée entre deux points d'ancrage forts.

Si l'on considère que les défauts ponctuels ségrégés sur la ligne de dislocation suivent une fonction de répartition purement aléatoire $\rho(n)$ [Koehler1952], le nombre de segments $N(l)$ ayant une distance l entre deux défauts ponctuels sera donné par une distribution exponentielle telle que :

$$N(l)dl = \frac{\Lambda}{\bar{l}^2} \exp\left(-\frac{l}{\bar{l}}\right) dl \quad (A.7)$$

avec Λ , la densité des dislocations et \bar{l} , la distance moyenne entre deux défauts ponctuels

Annexe A. Équation de Granato-Lücke

ségrégés sur la dislocation (cf. fig A.3b). $N(l)dl$ est le nombre de segments de dislocations ayant une longueur comprise entre l et $l + dl$.

La perte mécanique résultante de cette distribution a été calculée par Granato et Lücke [Granato1956] comme l'intégrale sur les contributions de l'intensité de relaxation $\Delta_0(L)$, car la seule contribution à la perte provient de l'oscillation d'une dislocation désancrée de longueur L :

$$Q^{-1} = \int_0^L l \Delta_0(L) N(l) dl \quad (\text{A.8})$$

En introduisant l'équation (A.5) et la définition de σ_{0cr} donné par (A.1) dans l'équation (A.8), nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} Q^{-1} &= \int_0^L l \Delta_0(L) \left(\frac{f_m}{bl\sigma_0} \right)^2 \cdot \Theta \left(\frac{f_m}{bl} - \sigma_0 \right) \cdot \frac{\Lambda}{\bar{l}^2} \exp \left(-\frac{l}{\bar{l}} \right) dl \\ &= \int_{f_m/bl\sigma_0}^L l \Delta_0(L) \left(\frac{f_m}{bl\sigma_0} \right)^2 \cdot \frac{\Lambda}{\bar{l}^2} \exp \left(-\frac{l}{\bar{l}} \right) dl \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

La distance caractéristique l entre deux défauts ponctuels ségrégés sur la dislocation, ainsi que sa valeur moyenne \bar{l} , peuvent être écrites en fonction du nombre des défauts ségrégés $l = L/n$ et $\bar{l} = L/\bar{n}$. Ceci mène à :

$$Q^{-1} = \Delta_0(L) \Lambda \left(\frac{\bar{n}}{n_{\max}} \right)^2 \int_1^{n_{\max}} \frac{1}{n} \exp \left(-\frac{\bar{n}}{n} \right) \quad (\text{A.10})$$

avec $n_{\max} = Lb\sigma_0/f_m$ est le nombre maximum de défauts ponctuels soumis au désancrage sur un segment de dislocation de longueur L .

Un changement de variable ($x = \bar{n}/n$), ainsi que le fait que pour désancrer la dislocation il faut avoir au moins 1 défaut ponctuel dans le limite inférieur de l'intégrale, mène à :

$$Q^{-1} = \Delta_0(L) \Lambda \left(\frac{\bar{n}}{n_{\max}} \right)^2 \int_{\bar{n}}^{\bar{n}/n_{\max}} \frac{1}{x} e^{-x} \quad (\text{A.11})$$

L'intégrale dans la formule (A.11) peut être résolue en considérant l'exponentielle intégrale $Ei(x) = -\int_{-x}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt$. Si l'on considère \bar{n} suffisamment grand, et donc $\bar{n} \gg n_{\max}$, une solution approximative peut être trouvée à partir du développement en série de $Ei(-x)$, pour $x \gg 1$, comme :

$$Ei(-x) = e^{-x} \cdot \left(-\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} - \frac{2}{x^3} + \frac{6}{x^4} + O\left(\frac{1}{x^5}\right) \right) \quad (\text{A.12})$$

L'équation (A.10) devient :

$$Q^{-1} = \Delta_0(L) \Lambda \left(\frac{\bar{n}}{n_{\max}} \right)^2 \left[e^{-\bar{n}} \left(-\frac{1}{\bar{n}} + \frac{1}{\bar{n}^2} \right) - e^{-\bar{n}/n_{\max}} \left(-\frac{n_{\max}}{\bar{n}} + \frac{n_{\max}^2}{\bar{n}^2} \right) \right] \quad (\text{A.13})$$

Si $\bar{n} > n_{\max} \gg 1$, nous pouvons négliger les termes quadratiques entre crochets, i.e. $\frac{1}{\bar{n}^2}$ et $\frac{n_{\max}^2}{\bar{n}^2}$, et tenir compte seulement du terme $\frac{n_{\max}}{\bar{n}}$ qui est celui dominant. Nous arrivons donc à écrire :

$$\begin{aligned} Q^{-1} &\cong \Delta_0(L) \Lambda \left(\frac{\bar{n}}{n_{\max}} \right) \exp \left(-\frac{\bar{n}}{n_{\max}} \right) \\ &= \frac{\Lambda b^2 L^2}{12\pi\gamma J_u} \frac{\sigma_{0\text{cr}}}{\sigma_0} \exp \left(-\frac{\sigma_{0\text{cr}}}{\sigma_0} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Ceci correspond à l'expression d'amortissement de Granato-Lücke pour une contrainte critique moyenne $\sigma_{0\text{cr}}$, obtenue selon le calcul développé par [Gremaud2001].

Si nous introduisons (A.1) dans l'équation (A.14), en considérant $\sigma_0 = E\epsilon_0$, nous pouvons écrire l'équation de G.L. en fonction de la déformation imposée sur l'échantillon comme :

$$Q^{-1} = \frac{\Lambda b^2 L^2}{12\pi\gamma J_u} \frac{f_m}{bEl} \frac{1}{\epsilon_0} \exp \left(-\frac{f_m}{bEl} \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (\text{A.15})$$

Ensuite, nous pouvons faire les approximations suivantes :

- la densité de dislocations Λ impliqués dans le mécanisme de désancrage peut être considérée comme $\Lambda = \rho N$, où N est le nombre de segments de dislocations entre deux point d'ancrage faibles $N = n + 1 \cong n = L/l$, et ρ est la densité des dislocations actives ;
- une valeur de $\gamma \sim 0.5\mu b^2$ est couramment admise et utilisée comme tension de ligne dans le cadre de la théorie classique isotrope, avec μ le module de cisaillement ;
- dans le cas de matériaux isotropes, le module de cisaillement est relié au module d'élasticité par l'expression $\mu = E/2(1 + \nu) \approx E/\pi$.

Donc, une fois effectués les substitutions nécessaires, compte tenue que $E = J^{-1}$, nous arrivons à la formule :

$$Q^{-1} \approx \frac{\rho L^3}{6l} \frac{f_m}{bEl} \frac{1}{\epsilon_0} \exp \left(-\frac{f_m}{bEl} \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (\text{A.16})$$

qui correspond à l'équation (3.1) utilisée pour l'exploitation des courbes ADIF [Granato1956, Zhang2005, Cosimati2015].

Bibliographie

- [Ammann1990] J.J. Ammann. *Etude des propriétés mécanique du matériau composite WC-Co par frottement intérieur*. PhD thesis, EPFL, SB, Lausanne, 1990.
- [Asgari1997] S. Asgari, E. El-Danaf, S.R. Kalidindi, and R.D. Doherty. Strain hardening regimes and microstructural evolution during large strain compression of low stacking fault energy fee alloys that form deformation twins. *Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Science*, 28(9) :1781–1795, 1997.
- [Asgari1998] S. Asgari, E. El-Danaf, E. Shaji, S.R. Kalidindi, and R.D. Doherty. The secondary hardening phenomenon in strain-hardened MP35N alloy. *Acta Materialia*, 46(16) :5795 – 5806, 1998.
- [Audren2014] A.K. Audren. *Grain Boundary Relaxation in 18-carat Gold Alloys*. PhD thesis, EPFL, SB, Lausanne, 2014.
- [Ayache2010] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, and D. Laub. *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy*. 2010.
- [Azadian2004] S. Azadian, L-Y. Wei, and R. Warren. Delta phase precipitation in Inconel 718. *Materials Characterization*, 53(1) :7–16, 2004.
- [Barnard1972] R.D. Barnard. *Thermoelectric in Metals and Alloys*. Taylor & Francis, London, 1972.
- [Bartys2003] H. Bartys. *Application des superalliages aux disques de frein ferroviaires*. PhD thesis, 2003.
- [Benkirat1988] D. Benkirat, P. Merle, and R. Borrelly. Effects of precipitation on the thermoelectric power of iron-carbon alloys. *Acta Metallurgica*, 36(3) :613 – 620, 1988.
- [Benoit2001] W. Benoit. Grain boundary relaxation in metals. *Materials Science Forum*, 366 - 368 :306–314, 2001.
- [Blanter2007] H. Neuhauser H.R. Sinning M.S. Blanter, I.S. Golovin. *Internal Friction in Metallic Materials : A Handbook*. Springer Series in Materials Science. Springer, 2007.
- [Blatt1976] F.J. Blatt, .A. Schroeder, C.L. Foiles, and D. Greig. *Thermoelectric power of metals*. Plenum Press, 1976.

- [Borrelly1985] R. Borrelly and D. Benkirat. Sensibilité du pouvoir thermoélectrique à l'état microstructural du fer et du fer-azote. *Acta Metallurgica*, 33(5) :855 – 866, 1985.
- [Borrelly1993] R. Borrelly. Dosage du carbone en solution dans les aciers extra-doux par mesure du pouvoir thermo-électrique. Application à la détermination des teneurs en carbone en solution à différents étapes d'un cycle de recuit continu. *Chaiier d'informations techniques de la Revue de Métallurgie*, pages 685–695, Mai 1993.
- [Boutin1975] F. Boutin. Mise en évidence expérimentale de l'influence des impuretés sur la vitesse de migration des joints de grains dan la recristallisation de l'aluminium. *Journal de Physique Colloques*, 36(C4) :355–365, 1975.
- [CIME] [http ://cime.epfl.ch/](http://cime.epfl.ch/).
- [Capdevila2010] C. Capdevila, V. Amigo, F.G. Caballero, C. García de Andrés, and M.D. Salvador. Influence of microalloying elements on recrystallization texture of warm-rolled interstitial free steels. *Materials Transactions*, 51(4) :625–634, 2010.
- [Chaturvedi1976] M.C. Chaturvedi, D.J. Lloyd, and D.W. Chung. Yielding behaviour of γ' -precipitation-strengthened Co-Ni-Cr superalloys. *Metal Science*, 10 :373–378, 1976.
- [Chiu2003] Y.L. Chiu and P. Veyssi re. Kear-Wilsdorf locks and the generation of antiphase-boundary tubes in L12 alloys. *Philosophical Magazine*, 83(2) :179–202, 2003.
- [Chung1972] D.W. Chung and M. Chaturvedi. Quench-Ageing Behaviour of 40Co-38Ni-17Cr-5Ti Alloy. *Metal Science*, 6(1) :134–140, 1972.
- [Clerc1997] C.O. Clerc, M.R. Jedwab, D.W. Mayer, P.J. Thompson, and S.J. Stinson. Assessment of wrought ASTM F1058 cobalt alloy properties for permanent surgical implants. *Journal of Biomedical Materials Research*, 38(3) :229–234, 1997.
- [Connors1990] K.A. Connors. *Chemical Kinetics : The Study of Reaction Rates in Solution*. John Wiley & Sons, 2010.
- [Cosimati2015] R. Cosimati and D. Mari. Effects of Precipitation Hardening in Co-Ni-Cr Alloy on Dissipative Motion of Dislocations by Amplitude-Dependent Internal Friction Measurements. *Archives of Metallurgy and Materials*, 60(4) :3077–3082, December 2015.
- [Cosimati2016] R. Cosimati and D. Mari. Secondary hardening in Co-Ni-Cr super-alloy investigated by Mechanical Spectroscopy. *Materials Science and Engineering : A*, 662 :426–431, 2016.
- [Cottrell1948] A.H. Cottrell. *Report on Conference "Strength of Solids"*, chapter Effect of solute atoms on the behaviour of dislocations, pages 30–38. The Physical Society, London, 1948.
- [Courtney2005] T.H. Courtney. *Mechanical Behavior of Materials, 2nd edition*. Waveland Press, Inc., 2005.
- [Couteau2004] O. Couteau. *Spectroscopie mécanique de la relaxation des contraintes d'interface dans les composites   matrice métallique*. PhD thesis, EPFL, SB, Lausanne, 2004.

- [Crussard1948] C. Crussard and F. Aubertin. Influence d'une déformation sur le pouvoir thermoélectrique des métaux. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 226 :75, 1948.
- [Davis2000] J. R. Davis. *Nickel, Cobalt, and Their Alloys (ASM Specialty Handbook)*. ASM International, Materials Park, OH., 2000.
- [DeBatist1972] R. De Batist. *Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids*. North-Holland American Elsevier, Amsterdam. New York, 1972.
- [Debye1954] P.J.W. Debye. *The Collected Papers of Peter J.W. Debye*. New York, Interscience Publishers, 1954.
- [Donachie2002] J.M. Donachie and S.J. Donachie. *Superalloys : A Technical Guide, 2nd Edition*. ASM International, Materials Park, OH, 2002.
- [Dossett2006] J.L. Dossett and H.E. Boyer. *Practical Heat Treating : Second Edition*. ASM International, Materials Park, OH., 2006.
- [Drapier1970] J.M. Drapier, P. Viatour, D. Coutouradis, and L. Habraken. Hardening mechanisms in multiphase alloy MP35N. *Cobalt*, (49) :171–186, 1970.
- [Eshelby1957] J. D. Eshelby. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 241(1226) :376–396, 1957.
- [Favre2012] J. Favre. *Recrystallization of L-605 cobalt superalloy during hot-working process*. PhD thesis, INSA Lyon, 2012.
- [Feng2015] Z.H. Feng, X.J. Jiang, Y.K. Zhou, C.Q. Xia, S.X. Liang, R. Jing, X.Y. Zhang, M.Z. Ma, and R.P. Liu. Influence of beryllium addition on the microstructural evolution and mechanical properties of zr alloys. *Materials & Design (1980-2015)*, 65 :890 – 895, 2015.
- [Fleischer1963] R.L Fleischer. Substitutional solution hardening. *Acta Metallurgica*, 11(3) :203–209, 1963.
- [Ford2012] <https://media.ford.com/content/fordmedia/fna/us/en/news/2012/08/21/rocket-ship-superalloy-technology-aids-ford-fusion-2-0-liter-tur.pdf>.
- [Francois1992a] D. François, A. Pineau, and A. Zaoui. *Comportement mécanique des matériaux*. Paris : Hermès, 1992.
- [Francois1992b] D. François, A. Pineau, and A. Zaoui. *Comportement mécanique des matériaux, Tome : Élasticité et plasticité*. Paris : Hermès, 1992.
- [Gault2012] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, and S.P. Ringer. *Atom Probe Microscopy*. 2012.
- [Graham1969] A.H Graham. Strengthening of "MP alloys" during aging at elevated temperatures. *Transactions of American Society for Metals*, 62 :930–935, 1969.
- [Graham1970] A.H. Graham and J.L. Youngblood. Work strengthening by a deformation-induced phase transformation in "MP alloys". *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1(2) :423–430, 1970.

Bibliographie

- [Granato1956] A. Granato and K. Lücke. Theory of mechanical damping due to dislocations. *Journal of Applied Physics*, 27(6) :583–593, 1956.
- [Gremaud2001] G. Gremaud. Dislocation-point defects interactions. *Materials Science Forum*, 366 - 368 :178–246, 2001.
- [Hall1951] E.O. Hall. The Deformation and Ageing of Mild Steel : III Discussion of Results. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 64(9) :747, 1951.
- [Hull1984] Derek Hull and D. J. Bacon. *Introduction to dislocations*. Pergamon Press Oxford, 1984.
- [Hytch1997] M.J. Hytch. Geometric phase analysis of high resolution electron microscope images. *Scanning Microscopy*, 11 :53–66, 1997.
- [ISO178] ISO 178 :2010 - Plastiques - Détermination des propriétés en flexion. Technical report, International Organization for Standardization, Geneve, CH, 2010.
- [Ishmaku2001] A. Ishmaku and K. Han. Characterization of cold-rolled and aged MP35N alloys. *Materials Characterization*, 47(2) :139 – 148, 2001.
- [JEMS] [http ://www.jems-saas.ch/](http://www.jems-saas.ch/).
- [Jayaram1993] R. Jayaram, K.F. Russell, and M.K. Miller. An atom probe study of the substitutional behavior of beryllium in nial. *Applied Surface Science*, 67(1) :316 – 320, 1993.
- [Jin2013] Y. Jin, M. Bernacki, G.S. Rohrer, A.D. Rollett, B. Lin, and N. Bozzolo. Formation of Annealing Twins during Recrystallization and Grain Growth in 304L Austenitic Stainless Steel. In *Recrystallization and Grain Growth V*, volume 753 of *Materials Science Forum*, pages 113–116. Trans Tech Publications, 7 2013.
- [Jouffrey1995] P. Jouffrey and J.H. Driver. The influence of nb and ti on the recrystallization of uhp iron. *J. Phys. IV France*, 05(C7) :259–264, 1995.
- [Ke1947] T.-S. Ke. Experimental Evidence of the Viscous Behavior of Grain Boundaries in Metals. *Physical Review*, 71(8) :533–546, Apr 1947.
- [Koehler1952] J. S. Koehler. *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1952.
- [Kuzucu1998] V. Kuzucu, M. Ceylan, H. Çelik, and I. Aksoy. Phase investigation of a cobalt base alloy containing Cr, Ni, W and C. *Journal of Materials Processing Technology*, 74(1-3) :137–141, 1998.
- [Lazic2016] I.Lazić, E.G.T. Bosch, and S. Lazar. Phase contrast {STEM} for thin samples : Integrated differential phase contrast. *Ultramicroscopy*, 160 :265 – 280, 2016.
- [Liu1990] Z.G. Liu, T. Al-Kassab, and P. Haasen. The atomic structure of A1-B2 interfaces in a Ni-Be alloy. *Acta Metallurgica et Materialia*, 38(10) :1857 – 1862, 1990.
- [Lu2002] S. Lu, B. Huang, Y. He, and J. Tang. Hardening mechanism of MP159 alloy induced by aging. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 12(2) :256–259, April 2002.

- [Lucke1956] K. Lücke and A. Granato. *Dislocations And Mechanical Properties Of Crystals*, chapter Internal friction phenomena due to dislocations, pages 425–457. John Wiley & Sons Inc., New York, 1957.
- [Maier2012] Ann Kathrin Maier, Iva Tkalec, Daniele Mari, and Robert Schaller. Grain boundary relaxation in 18-carat yellow gold. *Solid State Phenomena*, 184 :283–288, 2012.
- [Maier2013] A.K. Maier, I. Tkalec, D. Mari, and R. Schaller. Grain boundary formation stages in a deformed yellow gold single crystal studied by mechanical spectroscopy. *Materials Science and Engineering : A*, 560(0) :466 – 472, 2013.
- [Martin2009] R. Martin. *Utilisation de la spectroscopie mécanique dans l'optimisation des traitements thermiques d'aciers au carbone*. PhD thesis, EPFL, SB, Lausanne, 2009.
- [Merica1926] P.D. Merica. Nickel alloy and method of making the same, February 9 1926. US Patent 1,572,744.
- [Miller1992] M.K. Miller and Raman Jayaram. Some factors affecting analysis in the atom probe. *Surface Science*, 266(1) :458 – 462, 1992.
- [Miller2009] M.K. Miller and R.G. Forbes. Atom probe tomography. *Materials Characterization*, 60(6) :461 – 469, 2009.
- [Nalawade2010] S.A. Nalawade, M. Sundararaman, J.B. Singh, A. Verma, and R. Kishore. Precipitation of γ' phase in delta-precipitated alloy 718 during deformation at elevated temperatures. *Materials Science and Engineering : A*, 527(12) :2906–2909, 2010.
- [Nestorovi2004] S. Nestorovi. Influence of deformation degree at cold-rolling on the anneal hardening effect in sintered copper-based alloys. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B : Metallurgy*, 40B(1) :101–109, 2004.
- [No1989] M.L. Nó, J. San Juan, and C. Esnouf. Transition between tangled and polygonized dislocation microstructures in high-purity aluminium studied by internal friction and electron microscopy. *Materials Science and Engineering : A*, 113(0) :281–285, 1989.
- [Nordheim1935] L. Nordheim and C.J. Gorter. Bemerkungen über thermokraft und widerstand. *Physica*, 2(1) :383 – 390, 1935.
- [Nordheim1954] R. Nordheim and N.J. Grant. Aging characteristics of nickel-chromium alloys hardened with titanium and aluminium. *Journal of Metals*, VI. :211–218, 1954.
- [Nowick1972] A.S. Nowick and B.S. Berry. *Anelastic relaxation in crystalline solids*. New York, Academic Press, 1972.
- [Nowick1972a] A.S. Nowick and B.S. Berry. *Anelastic relaxation in crystalline solids*, chapter "Characterization of Anelastic Behavior", pages 1–29. New York, Academic Press, 1972.
- [Pelletier1977] J. M. Pelletier, R. Borrelly, and E. Pernoux. Influence des traitements thermiques sur le pouvoir thermoélectrique des alliages cuivre-fer. *Physica status solidi (a)*, 39(2) :525–532, 1977.

Bibliographie

- [Pelletier1983] J.M. Pelletier, G. Vigier, C. Mai, and R. Borrelly. Influence of the initial stages of precipitation on the electrical properties of Cu-Be Alloys. *Acta Metallurgica*, 31(10) :1491 – 1496, 1983.
- [Pelletier1984] J.M. Pelletier, G. Vigier, J. Merlin, P. Merle, F. Fouquet, and R. Borrelly. Precipitation effects on thermopower in Al-Cu alloys. *Acta Metallurgica*, 32(7) :1069 – 1078, 1984.
- [Perez2009] M. Perez, V. Massardier, and X. Kleber. Thermoelectric power applied to metallurgy : principle and recent applications. *International Journal of Materials Research*, 100 :1461–1466, 2009.
- [Pickering2012] E.J. Pickering, H. Mathur, A. Bhowmik, O.M.D.M. Messé, J.S. Barnard, M.C. Hardy, R. Krakow, K. Loehnert, H.J. Stone, and C.M.F. Rae. Grain-boundary precipitation in Allvac 718Plus. *Acta Materialia*, 60(6-7) :2757–2769, 2012.
- [Ping2007] D.H. Ping, C.Y. Cui, Y.F. Gu, and H. Harada. Microstructure of a newly developed γ' strengthened Co-base superalloy. *Ultramicroscopy*, 107(9) :791 – 795, 2007. Proceedings of the 50th International Field Emission Symposium & The 19th International Vacuum Nanoelectronics Conference.
- [Pollock1985] D.D. Pollock. *Thermoelectricity : theory, thermometry, tool*. Philadelphia, PA : ASTM, 1985.
- [Pope1984] D.P. Pope and S.S. Ezz. Mechanical properties of Ni3Al and nickel-base alloys with high volume fraction of γ' . *International Metals Reviews*, 29(3) :136–167, 1984.
- [Postnikov1984] N.S. Postnikov, A.S. Shpigel, G.S. Lukyanov, and L.I. Laktionova. Structural-phase condition and properties of high-strength alloy VAL8. *Metal Science and Heat Treatment*, 26(3) :243–246, 1984.
- [Preston1938] G.D. Preston. Structure of Age-Hardened Aluminium-Copper Alloys. *Nature*, 142 :570–570, 1938.
- [Reclaru2014] L. Reclaru, R. Ziegenhagen, R.E. Unger, P.Y. Eschler, and F. Constantin. New generation super alloy candidates for medical applications : Corrosion behavior, cation release and biological evaluation. *Materials Science and Engineering : C*, 45 :411 – 420, 2014.
- [Reed2006] R.C. Reed. *The Superalloys : Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2006.
- [Remy1976] L. Rémy and A. Pineau. Twinning and strain-induced f.c.c. \rightarrow h.c.p. transformation on the mechanical properties of Co-Ni-Cr-Mo alloys. *Materials Science and Engineering*, 26(1) :123 – 132, 1976.
- [Rioja1980] R.J. Rioja and D.E. Laughlin. The sequence of precipitation in Cu-2W/0 Be alloys. *Acta Metallurgica*, 28(9) :1301 – 1313, 1980.
- [Riviere1981] A. Rivière, J. P. Amirault, and J. Woigard. High temperature internal friction and dislocation motion in poly and single crystals of f.c.c. metals. *Journal de Physique : Colloques*, 42(C5) :439–444, oct 1981.

- [Saada1992] G. Saada and P. Veyssi re. Kear-Wilsdorf Locks and Mechanical Properties of L12 Alloys. In *Symposium L - High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys V*, volume 288 of *MRS Proceedings*, 1992.
- [Saka1983] H. Saka. Experimental evidence for Suzuki segregation to the stacking fault of an extended dislocation in a Cu-Si alloy. *Philosophical Magazine A*, 47(1) :131–140, 1983.
- [Samiee2007] M. Samiee and S. Asgari. Influence of solution treatment on precipitation behavior of a Ni-Co alloy. *Scripta Materialia*, 57(2) :93 – 96, 2007.
- [Sato2006] J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida. Cobalt-Base High-Temperature Alloys. *Science*, 312(5770) :90–91, 2006.
- [Schaller2001] R. Schaller, G. Fantozzi, and G. Gremaud, editors. *Mechanical Spectroscopy Q^{-1} 2001*, volume 366–368 of *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications, Switzerland, 2001.
- [Schoeck1964] G. Schoeck, E. Bisogni, and J. Shyne. The activation energy of high temperature internal friction. *Acta Metallurgica*, 12(12) :1466 – 1468, 1964.
- [Sims1987] C.T. Sims, N.S. Stoloff, and W.C. Hagel. *Superalloys II : High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power*. Wiley-Interscience, New York, 1987.
- [Slama1997] C. Slama, C. Servant, and G. Cizeron. Aging of the Inconel 718 alloy between 500 and 750 °C. *Journal of Materials Research*, 12(9) :2298–2316, 1997.
- [Smithells2004] A.D. LeClaire. Diffusion in metals. In E.A. Brandes, editor, *Smithells Metals Reference Book*, pages 13.1–13.97. Butterworth, Oxford, sixth edition, 2004.
- [Snoek1941] J. L. Snoek. Effect of small quantities of carbon and nitrogen on the elastic and plastic properties of iron. *Physica*, 8 :711–733, 1941.
- [Sorensen2014] D. Sorensen, B.Q. Li, W.W. Gerberich, and K.A. Mkhoyan. Investigation of secondary hardening in Co-35Ni-20Cr-10Mo alloy using analytical scanning transmission electron microscopy. *Acta Materialia*, 63 :63–72, 2014.
- [Spiegler1983] K.S. Spiegler. *Principles of Energetics : Based on Applications de la thermodynamique du non-équilibre* by P. Chartier, M. Gross, and K. S. Spiegler, chapter Thermoelectric Phenomena, pages 131–140. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1983.
- [Suzuki1957] H. Suzuki. *Dislocations And Mechanical Properties Of Crystals*, chapter The yield strength of binary alloys, pages 361–390. John Wiley And Sons Inc., 1957.
- [Takasugi1986] T. Takasugi, N. Masahashi, and O. Izumi. Improved ductility and strength of Ni₃Al compound by beryllium addition. *Scripta Metallurgica*, 20(10) :1317 – 1321, 1986.
- [Tanner1988] L.E. Tanner and H. Okamoto. The Be-Ni (beryllium-nickel) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 9(5) :563–573, 1988.
- [Taylor1951] A. Taylor and R.W. Floyd. The constitution of nickel-rich alloys of the nickel-chromium-titanium system. *Journal of the Institute of Metals*, 80 :577–587, 1951–1952.

Bibliographie

- [Taylor1952] A. Taylor and R.W. Floyd. The constitution of nickel-rich alloys of the nickel-chromium-aluminum system. *Journal of the Institute of Metals*, 81 :451–464, 1952-1953.
- [Timoshenko1955] S.P. Timoshenko. *Strength of Materials, Volume I*. Van Nostrand, 1955.
- [Timoshenko1970] S.P. Timoshenko and J.N. Goodier. *Theory of Elasticity*. McGraw Hill, New York, 1970.
- [Tkalcec2004] I. Tkalcec. *Mechanical properties and microstructure of a high carbon steel*. PhD thesis, EPFL SB, Lausanne, 2004.
- [Walley2012] S.M. Walley. Historical origins of indentation hardness testing. *Materials Science and Technology*, 28(9-10) :1–17, 2012.
- [Williams2009] D.B. Williams and C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science*. Springer US, 2009.
- [Yoritaka1986] M. Yoritaka, Y. Yamamoto, Y. Hasegawa, and T. Hokari. Automotive application of advanced superalloys. *Journal of Metals*, 38(12) :20–22, 1986.
- [Zener1947] C. Zener. Stress Induced Preferential Orientation of Pairs of Solute Atoms in Metallic Solid Solution. *Physical Review*, 71(1) :34–38, Jan 1947.
- [Zhang2001] Y.H. Zhang, Q.Z. Chen, and D.M. Knowles. Mechanism of dislocation shearing of gamma in fine precipitate strengthened superalloy. *Materials Science and Technology*, 17(12) :1551–1555, 2001.
- [Zhang2005] Z. Zhang, X. Zeng, and W. Ding. The influence of heat treatment on damping response of AZ91D magnesium alloy. *Materials Science and Engineering : A*, 392(1-2) :150–155, 2005.
- [Zhang2011] P. Zhang, S.X. Li, and Z.F. Zhang. General relationship between strength and hardness. *Materials Science and Engineering : A*, 529(0) :62 – 73, 2011.
- [Zhou2013] H. Zhou, J.F. Wang, F.S. Pan, D.D. Xu, A.T. Tang, and H. Liang. Influence of rolling on internal friction peak of mg-3cu-1mn alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(6) :1610–1616, 2013.

Raffaele Cosimati

né le 28.07.1986
à Rome, Italie

Chemin de la Roche, 6
1020 Renens VD (Suisse)
cosimati.raffaele@gmail.com

**Formation**

Doctorat en Physique	2012–2016
École Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse)	
Master en Physique , Spécialisation en Biophysique	2009–2011
Università Sapienza di Roma (Italie)	
Bachelor en Physique	2005–2009
Università Sapienza di Roma (Italie)	

Enseignement et autres activités

Assistant aux Travaux Pratiques de Physique	2012–2016
Représentation des doctorants et post-docs (~ 100 personnes)	2014–2015

Langues

Italien : Langue maternelle
Français : Autonome (C1 standard européen)
Anglais : Indépendant (B2 standard européen)

Participation à des conférences

- Poster **Colloque Plasticité 2014** à Lyon, France : *Precipitation Hardening in Co-Ni-Cr alloy*
- Poster **ICIFMS-17th 2014** à Hefei, Chine : *Effects of Precipitation Hardening in Co-Ni-Cr Alloy on Dissipative Motion of Dislocations by ADIF Measurements*

Publications

- [1] R. Cosimati, G.L. Milardi, C. Bombelli, A. Bonincontro, F. Bordi, G. Mancini, et G. Risuleo, *Interactions of DMPC and DMPC/Gemini Liposomes with the Cell Membrane Investigated by Electrorotation*, BBA Biomembranes, 2013, 1828, 352-356
- [2] R. Cosimati et D. Mari, *Effects of Precipitation Hardening in Co-Ni-Cr Alloy on Dissipative Motion of Dislocations by Amplitude-Dependent Internal Friction Measurements*, Archives of Metallurgy and Materials, 2015, 60, 3077-3082
- [3] R. Cosimati et D. Mari, *Secondary hardening in Co-Ni-Cr super-alloy investigated by Mechanical Spectroscopy*, Materials Science and Engineering : A , 2016, 662, 426-431

